

**Ein Präzisionskalorimeter zur Messung der
spezifischen Wärmen von biochemischen
Substanzen im Temperaturbereich von
5° C bis zu 40° C**

**Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Doktorgrades**

**vorgelegt von
Peter Milbers
aus Frankfurt am Main**

Ein Präzisionskalorimeter zur Messung der
spezifischen Wärmen von chemischen
Substanzen im Temperaturbereich von
5° C bis zu 40° C

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Das Institut für physikalische Chemie
der Universität Göttingen
übernimmt die
Verantwortung für die
Erhaltung des Originals

Verlag von

Paul Parey

in Berlin und Leipzig

**Ein Präzisionskalorimeter zur Messung der
spezifischen Wärmen von biochemischen
Substanzen im Temperaturbereich von
5° C bis zu 40° C**



**Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Doktorgrades**

**vorgelegt von
Peter Milbers
aus Frankfurt am Main**

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 11.Juli 1973

Dekan:

Professor Dr.W.Heumann

Erstberichterstatter:

Professor Dr.Dr.H.Pauly

Zweitberichterstatter:

Professor Dr.N.Fiebiger

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
II METHODIK	3
1) Meßvorschrift für die Enthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur	3
2) Prinzip des adiabatischen Kalorimeters	7
3) Experimenteller Aufbau	9
a) Herstellung und Verkapselung der Proben	9
b) Aufbau der Probenhalterung	12
c) Der adiabatische Mantel	13
d) Der Aufbau des Schutzmantels	15
e) Die Thermoelemente	15
f) Die Restspannung der Thermoelemente	16
g) Die Regelung des adiabatischen Mantels und des Schutzmantels	22
4) Messung der einzelnen Größen	26
a) Messung der Temperaturerhöhung	26
b) Messung der Heizleistung	30
III MESSERGEBNISSE	32
1) Die spezifische Enthalpie $h(T,x)$ der Rinderserum- albumin - Wasser - Mischungen	32
a) Die Enthalpie $h_{PH}(T)$ der Probenhalterung	34
b) Die spezifische Enthalpie $h_{Cu}(T)$ von Kupfer und die spezifische Enthalpie $h_{Kl}(T)$ des verwendeten Klebstoffes	40
c) Die spezifische Enthalpie $h(T,x)$ von Rin- derserumalbumin - Wasser - Mischungen	43

	Seite
2) Abgeleitete Größen: die spezifische Wärme	46
a) Die spezifischen Wärmen $c_p(T,x)$ der Rinder- serumalbumin - Wasser - Gemische	46
b) Vergleich mit Literaturwerten	50
3) Die partiellen spezifischen Wärmen der Rinder- serumalbumin - Wasser - Gemische	56
a) Beziehungen zwischen der spezifischen Wärme c_p^M des Gemisches und den partiellen spezifischen Wärmen der beiden Komponenten	56
b) Die partiellen spezifischen Wärmen der Kom- ponenten Wasser und Rinderserumalbumin	60
c) Die partiellen spezifischen Wärmen der beiden Komponenten in Rinderserumalbumin - Wasser - Gemischen in Abhängigkeit von der Temperatur	64
IV FEHLERABSCHÄTZUNG	68
1) Der systematische Fehler	68
2) Der statistische Fehler	71
V DISKUSSION	75
1) Diskussion der Methode	75
2) Diskussion der Genauigkeit	79
3) Die spezifischen Wärmen der Rinderserumalbumin - Wasser - Gemische	80
VI ZUSAMMENFASSUNG	82
VII LITERATURVERZEICHNIS	86

I EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung und der Aufbau eines Kalorimeters mit dem die Enthalpiedifferenz biochemischer Substanzen als Funktion der Temperatur mit einer hohen Genauigkeit gemessen werden kann. Liegt die Temperaturabhängigkeit der Enthalpiedifferenz mit einer genügend hohen Genauigkeit vor, so können durch Differentiation der Enthalpiedifferenz nach der Temperatur die spezifischen Wärmen der Substanz sicher angegeben werden.

Bei der Konstruktion des Kalorimeters war besonders zu berücksichtigen, daß von den zu untersuchenden biochemischen Substanzen im allgemeinen nur kleine Proben ($\sim 1 \text{ cm}^3$) zur Verfügung stehen und daß diese Substanzen eine schlechte Wärmeleitfähigkeit besitzen. Neben einer bequemen Handhabung des Kalorimeters durch eine Person sollten auch die Untersuchungen innerhalb einer vernünftigen Zeit durchführbar sein.

Die Genauigkeit des Kalorimeters wird durch Messungen an Kupfer und Wasser, deren spezifische Wärmen mit einer hohen Genauigkeit bekannt sind, überprüft. Ferner sollte die Leistungsfähigkeit des Kalorimeters auf seinem späteren Anwendungsgebiet, der kalorimetrischen Untersuchung von Zellkomponenten und Zellmodellen, durch Messungen an Protein - Wasser - Gemischen demonstriert werden.

Diese Ziel ist durch eine Weiterentwicklung des in meiner Diplomarbeit [11] beschriebenen adiabatischen Kalorimeters erreicht worden. Die dort beschriebene Methode, den

Temperaturanstieg der Probe nicht in der Probenhalterung, sondern im adiabatischen Mantel zu messen, wurde konsequent weiterverfolgt, so daß sie bei diesem Kalorimeter voll zum Tragen kommt. Durch eine verbesserte Regelung des adiabatischen Mantels ist es gelungen die Proben-volumina um den Faktor 10 auf etwa 1 cm^3 zu reduzieren.

Mit dem in der vorliegenden Arbeit beschriebenen adiabatischen Kalorimeter können die spezifischen Wärmen pulvriger und flüssiger Substanzen im Temperaturbereich von 5°C bis 40°C mit einer Genauigkeit von 0.5% * bestimmt werden. Bei den kalorischen Untersuchungen der Gemische gelingt es aufgrund dieser hohen Genauigkeit die partiellen spezifischen Wärmen der Komponenten sicher anzugeben.

* Im folgenden wird statt des üblichen Kommas einheitlich der Dezimalpunkt gesetzt, da die meisten Tabellen der vorliegenden Arbeit vom Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg erstellt wurden.

II METHODIK

1) Meßvorschrift für die Enthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Enthalpie H eines Systems ist definiert als

$$(1) \quad H = U + pV.$$

Dabei ist U die innere Energie, V das Volumen und p der Druck des Systems. Aus Gl.(1) folgt für das Differential dH

$$(2) \quad dH = dU + Vdp + pdV.$$

Nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik ist die Änderung der inneren Energie dU bei einem System ohne Stoffaustausch gleich der Summe aus der zugeführten Wärme q und der am System geleisteten Arbeit w

$$(3) \quad dU = q + w.$$

w läßt sich in eine Volumenarbeit $-pdV$ und in eine am System geleistete Arbeit a aufspalten

$$(4) \quad w = -pdV + a.$$

Für die Enthalpieänderung dH des Systems folgt dann aus Gl.(2), Gl.(3) und Gl.(4)

$$(5) \quad dH = q + a + Vdp.$$

Die zugeführte Wärme q läßt sich in der Regel nicht mit der gewünschten Genauigkeit messen, deshalb wird das System

thermisch von der Umgebung isoliert. Dann ist

$$(6) \quad q = 0.$$

Wird dem System nur elektrische Energie Q_{el} zugeführt

$$(7) \quad Q = Q_{el}$$

und wird bei konstantem Druck gearbeitet

$$(8) \quad V dp = 0,$$

dann ist die Enthalpieänderung dH des Systems gleich der am System geleisteten elektrischen Arbeit

$$(9) \quad dH = Q_{el}.$$

Die Enthalpiedifferenz ΔH ist nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems abhängig. Sie ist unabhängig von den durchlaufenen Zwischenzuständen. Die Enthalpiedifferenz ΔH ist deshalb nach Gl.(9) der am System insgesamt geleisteten elektrischen Arbeit A_{el} .

$$(10) \quad \Delta H = H(T_0 + \Delta T) - H(T_0) = A_{el}.$$

Dabei ist T_0 die Temperatur des Systems im Anfangszustand und ΔT die durch A_{el} verursachte Temperaturerhöhung.

Gl.(10) stellt eine Meßvorschrift für die gewünschte Temperaturabhängigkeit der Enthalpie dar und wird durch Abb.1 erklärt. Danach hat man einem System mit der Enthalpie $H(T_0)$ bei der Temperatur T_0 die Energie A_{el} zuzuführen und die Temperaturerhöhung ΔT zu messen. Die Endtemperatur $T_1 = T_0 + \Delta T$ ist dann nach Gl.(10) die Enthalpie $H(T_0) + A_{el}$ zuzuordnen (siehe Abb.1).

Macht man nun den Endzustand des Systems zum Ausgangszustand einer neuen Messung, indem man dem System bei der Temperatur T_1 erneut den Energiebetrag A_{el} zuführt, dann erhöht sich dessen Temperatur auf T_2 . Der neuen Endtemperatur T_2 ist nach Gl.(10) die Enthalpie $H(T_1) + A_{el}$ zuzuordnen (siehe Abb.1).

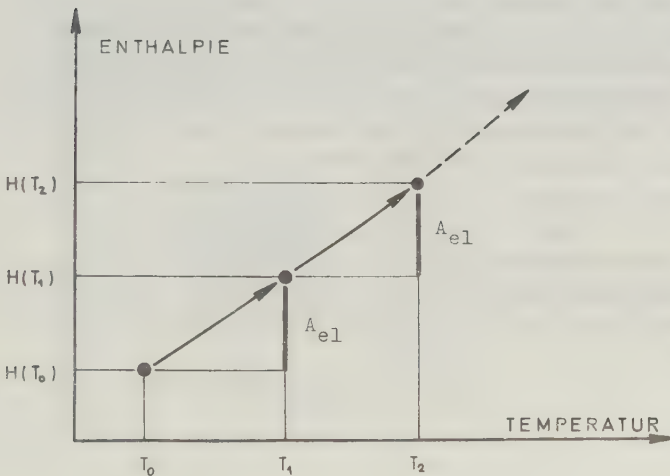


Abb.1 Messung der Enthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur. Die elektrische Energie A_{el} führt das System vom Anfangszustand $(T_0, H(T_0))$ in den Endzustand $(T_1, H(T_1))$ über.

Der $(i+1)$ -te Meßpunkt der Enthalpie $H(T_{i+1})$ bei der Temperatur T_{i+1} ist dann gleich der Summe aus dem Enthalpiewert $H(T_i)$ bei der Temperatur T_i und der zugeführten Energie A_d

$$(11) \quad H(T_{i+1}) = A_d + H(T_i).$$

Nach diesem Verfahren kann man für jede Temperatur T den entsprechenden Enthalpiewert $H(T)$ bestimmen.

Im allgemeinen besteht das System aus zwei Untersystemen: aus der Probe und der Probenhalterung. Nur die Enthalpie $H_P(T)$ der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur interessiert. Die Enthalpie $H_P(T)$ der Probe ist gleich der Differenz aus der Enthalpie $H(T)$ des Gesamtsystems und der Enthalpie $H_{PH}(T)$ der Probenhalterung

$$(12) \quad H_P(T) = H(T) - H_{PH}(T).$$

Die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie der Probenhalterung muß durch einen zusätzlichen Leerversuch bestimmt werden.

2) Prinzip des adiabatischen Kalorimeters

Das System soll nur durch Zufuhr von elektrischer Energie vom Anfangszustand in den Endzustand überführt werden. Insbesondere soll das System keine Wärme mit der Umgebung austauschen. Dies versucht man mit dem sogenannten adiabatischen Kalorimeter zu verwirklichen. Abb.2 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines adiabatischen Kalorimeters.

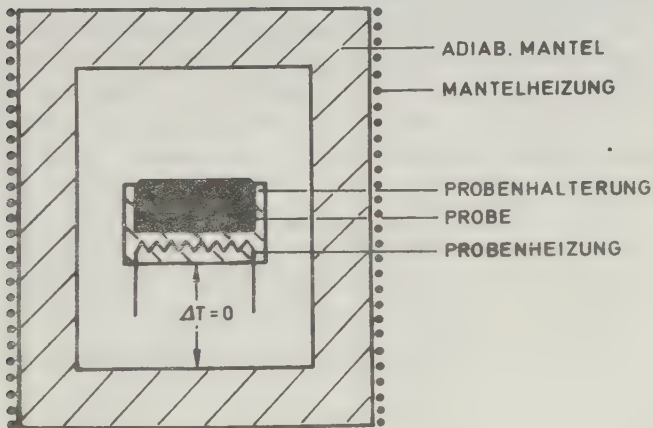


Abb.2 prinzipieller Aufbau eines adiabatischen Kalorimeters.

$\Delta T = T_M - T_{PH}$ ist die Temperaturdifferenz zwischen der Innenfläche des adiabatischen Mantels und der Oberfläche der Probenhalterung. T_M = Temperatur der Innenfläche des adiabatischen Mantels, T_{PH} = Temperatur der Oberfläche der Probenhalterung.

Dem System, bestehend aus Probe und Probenhalterung, wird über einen Widerstand die elektrische Energie A_u zugeführt. Es ist von einem sogenannten adiabatischen Mantel umgeben. Die Temperatur T_M der Innenfläche des adiabatischen Mantels wird durch die eigene Mantelheizung so gesteuert, daß sie zu jeder Zeit gleich der Oberflächentemperatur T_{PH} der Probenhalterung ist, so daß kein Wärmestrom zwischen dem System und der Umgebung auftritt. Die Bedingung $T_M - T_{PH} = 0$ bzw. die Anfangstemperatur T_i und die Endtemperatur T_{i+1} des Systems werden mittels geeigneter Temperaturmeßgeräte kontrolliert bzw. gemessen.

3) Experimenteller Aufbau

Für den Aufbau der Apparatur diente ein von E.D. West und D.C. Ginnings [16] beschriebenes adiabatisches Kalorimeter als Vorbild. Mit diesem Gerät hatten die Autoren die spezifische Wärme von Aluminiumoxyd mit einer Genauigkeit von 0.1% bestimmt. Diese Werte werden heute vom National Bureau of Standards als Kalibrierungswerte benutzt.

Abb.3 zeigt einen schematischen Längsschnitt durch das von mir gebaute adiabatische Kalorimeter. Das Kalorimeter ist zylindersymmetrisch. Im adiabatischen Mantel AM ist die Probenhalterung PH an Kunststoffröhrchen KRÖ aufgehängt. Die Temperaturerhöhung des Systems (Probe + Probenhalterung) wird mit einem Temperaturfühler TF im adiabatischen Mantel gemessen. Dies ist möglich (Näheres siehe Seite 28), wenn u.a. der Wärmestrom zwischen dem adiabatischen Mantel und der Umgebung während des Aufheizens konstant bleibt. Dafür sorgt der Schutzmantel SM und das temperaturgeregelterte Alkoholbad AB.

a) Herstellung und Verkapselung der Proben

Die Proben bestanden aus Rinderserumalbumin (RSA) - Wasser - Gemischen. Wäßrige Lösungen wurden hergestellt, indem "Serum-Albumin vom Rind, trocken, reinst" - wie es die Behring-Werke (Marburg/Lahn) vertreiben - entionisiert und in Wasser aufgelöst wurde. Die Entsalzung erfolgte mit einer Mischbett - Ionenaustauscher - Säule (Merck V oder Sordolit M-B) bei 4 °C [12]. So konnten Gemische hergestellt werden, deren RSA-Anteil bis zu 40% betrug. Damit die Verteilung des Wassers in den RSA - Wasser - Gemischen mit dem Hauptbestandteil RSA homogen war, wurden dünne Schichten des trockenen Rinderserumalbumins über Schwefelsäure unterschiedlicher Konzentration etwa 30 Stunden lang in

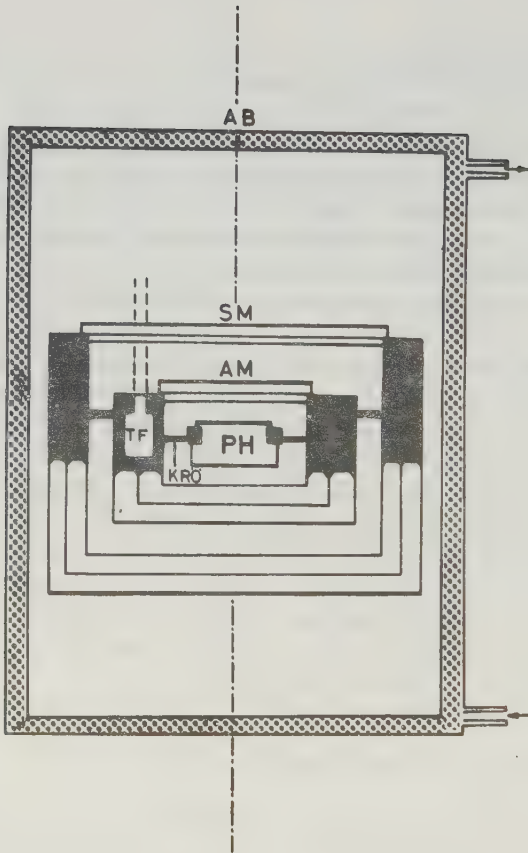


Abb.3 Gesamtaufbau des adiabatischen Kalorimeters
(Schnittzeichnung)

AB = temperaturgeregeltes Alkoholbad, SM = Schutzmantel,
AM = adiabatischer Mantel, PH = Probenhalterung,
TF = Temperaturfühler, KRÖ = Kunststoffröhrchen.

Exsikkatoren aufbewahrt. Der genaue Wassergehalt der Proben wurde durch eine Trockengewichtsbestimmung ermittelt. Dabei wurden die Proben etwa 24 Stunden lang auf 108 °C erhitzt und danach gewogen.

Die Proben sind ihrem Wassergehalt entsprechend flüssig oder fest. Die festen Proben haben eine Masse von etwa 1 Gramm. Die flüssigen Proben haben eine Masse von etwa 1.5 Gramm. Das entspricht einer Wärmekapazität von etwa 1.5 bzw. 6 Joule/Grad. Alle Proben werden gekapselt. Sie verlieren beim Aufheizen kein Wasser und können leicht aus der Probenhalterung entfernt werden. Die Probenkapseln sind aus Kupfer. Sie haben eine Masse von etwa 2.5 Gramm, das entspricht einer Wärmekapazität von etwa 0.95 Joule/Grad.

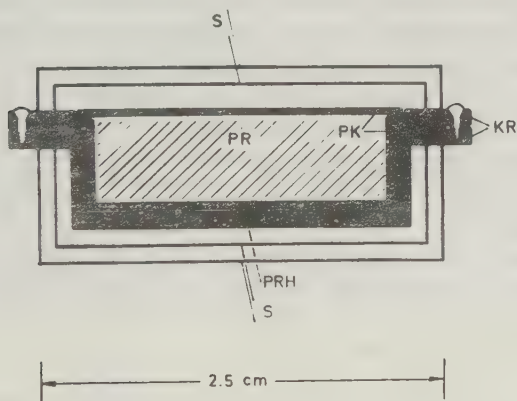


Abb.4 Querschnittszeichnung durch die Probenhalterung.

S = Silberschilde, PRH = Probenheizung

KR = Kupferring, PK = Probenkapsel, PR = Probe.

b) Aufbau der Probenhalterung

Bei der Konstruktion der Probenhalterung müssen mehrere Gesichtspunkte beachtet werden:

α) Nach Gl.(12) ist die Enthalpie $H_p(T)$ der Probe gleich der Differenz aus der Enthalpie $H(T)$ des Gesamtsystems und der Enthalpie $H_{PH}(T)$ der Probenhalterung. Für die Genauigkeit der Messung von $H_p(T)$ ist es daher entscheidend, daß die Differenz $H(T) - H_{PH}(T)$ relativ zu $H(T)$ möglichst groß ist. Die Enthalpie $H_{PH}(T)$ der Probenhalterung ist also möglichst klein zu halten.

β) Temperaturgradienten sowohl in der Oberfläche der Probenhalterung als auch in der Innenfläche des adiabatischen Mantels lassen sich beim Aufheizen des Kalorimeters nicht vermeiden. Ein schwer abzuschätzender Wärmestrom zwischen dem adiabatischen Mantel und der Probenhalterung ist die Folge. Bei der Konstruktion der Probenhalterung muß man darauf achten, daß sich in der vollen Probenhalterung diesselben Oberflächentemperaturgradienten ausbilden können wie in der leeren, oder daß die Oberflächentemperaturgradienten in erster Näherung proportional der Aufheizgeschwindigkeit sind [16]. Der Wärmestrom zwischen der Probenhalterung und dem adiabatischen Mantel ist dann sowohl bei der leeren als auch bei der vollen Probenhalterung gleich groß, so daß er bei der Differenzbildung nach Gl.(12) herausfällt (siehe Seite 6).

γ) Die Proben sollen sich leicht aus der Probenhalterung entfernen lassen, ohne daß sich ein eventuell unterschiedlicher Wärmekontakt der einzelnen Probenkapseln mit der Probenhalterung auf die Temperaturverteilung an der Oberfläche der Probenhalterung auswirkt.

Aus diesen Gründen wurde der in Abb.4 gezeigte Weg für die Konstruktion der Probenhalterung gewählt.

Am Boden eines Kupferschälchens wurde die Probenheizung PRH eingebaut. Der Rand des Kupferschälchens ist zu einem Kupferring KR ausgearbeitet. Zwei Silberschilde S sind an diesem Kupferring angelötet, so daß die Heizwicklung nicht an die Oberfläche der Probenhalterung zu liegen kommt. Der Deckel besteht ebenfalls aus einem Kupferring, an den zwei Silberschilde S angelötet sind. Er wird mit dem Unterteil der Probenhalterung verschraubt.

Die Wärme, die in der Probenheizung erzeugt wird, gelangt sowohl bei der vollen wie bei der leeren Probenhalterung nur über den Kupferring an die Oberfläche der Probenhalterung. Die Oberflächentemperaturverteilung wird daher von einem unterschiedlichen Inhalt der Probenhalterung kaum beeinflusst. Ein eventuell unterschiedlicher Wärmekontakt der Probenkapseln mit der Probenhalterung wirkt sich ebenfalls nicht auf die Temperaturverteilung an der Oberfläche aus.

c) Der adiabatische Mantel

Die Probenhalterung PH ist umgeben von einem adiabatischen Mantel AM, der von einem Schutzmantel SM eingeschlossen ist. Der adiabatische Mantel hat die Aufgabe, die Probenhalterung von der Umgebung thermisch zu isolieren. Abb.5 zeigt einen schematischen Querschnitt durch das adiabatische Kalorimeter.

Der adiabatische Mantel ist ähnlich wie die Probenhalterung (siehe Abb.4) aufgebaut. An einem Kupferring KR sind drei Silberschilde S_1 angelötet. Der Deckel hat denselben Aufbau. Er wird mit dem unteren Teil des adiabatischen Mantels verschraubt. Die Heizwicklung MH des adiabatischen Mantels befindet sich außen auf dem Kupferring des adiabatischen Mantels. Die vier Zuleitungen ZL zur Probenhalterung (zwei Heizdrähte und zwei Potentialdrähte) werden, bevor sie zur Probenhalterung gelangen, in einer Rille im adiabatischen Mantel

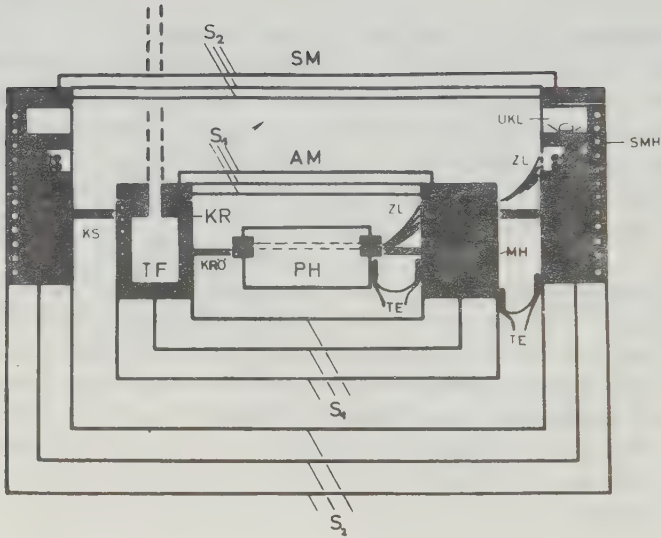


Abb.5 Schematischer Querschnitt durch das adiabatische Kalorimeter

SM = Schutzmantel, SMH = Schutzmantelheizung,
ÜKL = Übergangsklemmen, ZL = Zuleitungen,
S₁, S₂ = Silberschilde, AM = adiabatischer Mantel,
KR = Kupferring, TF = Temperaturfühler,
MH = Mantelheizung, KS = Kupferstäbchen,
KRÖ = Kunststoffröhrchen, PH = Probenhalterung,
TE = Thermoelemente.

entlang geführt, um dessen Temperatur schnell anzunehmen. Die Temperaturerhöhung des adiabatischen Mantels wird mit dem Temperaturfühler TF gemessen. Der zylindrische Temperaturfühler hat einen Durchmesser von 1 cm und eine Länge von 1 cm. Er befindet sich in gutem Wärmekontakt mit dem adiabatischen Mantel.

An die Befestigung der Probenhalterung im adiabatischen Mantel sind mehrere Forderungen zu richten. Sie muß eine schlechte Wärmeleitung haben, um die Probenhalterung thermisch vom Mantel zu isolieren. Sie muß eine kleine Wärmekapazität haben, da ein Teil von ihr zur Leerkapazität zu rechnen ist und sie darf thermisch nicht zu träge sein, damit sich beim Aufheizen schnell die endgültigen Temperaturgradienten in ihr ausbilden können. Deshalb wird die Probenhalterung von drei Kunststoffröhrchen im adiabatischen Mantel gehalten (siehe Abb.5).

d) Der Aufbau des Schutzmantels

Der Schutzmantel hat die Aufgabe den adiabatischen Mantel thermisch von der Umgebung zu isolieren. Der Schutzmantel ist daher genauso aufgebaut wie der adiabatische Mantel. Er ist ferner noch von einem Alkoholbad umgeben, das das Kalorimeter auf die gewünschte Ausgangstemperatur bringt und es vor Schwankungen der Zimmertemperatur schützt. Beim Aufheizen des Kalorimeters wird die Temperatur des Alkoholbades mit der gleichen Geschwindigkeit nachgefahren, ohne Temperaturdifferenz zum Schutzmantel.

e) Die Thermoelemente

Die Temperaturdifferenz zwischen der Probenhalterung und dem adiabatischen Mantel einerseits und zwischen dem adiabatischen Mantel und dem Schutzmantel andererseits werden von Thermoelementen TE (Konstantan - Chromnickel) kontrolliert.

Sie haben eine Thermospannung von $42.5 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Die Thermospannung an den Übergangsklemmen ÜKL (Chromnickel - Kupfer) beträgt $0.1 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ (siehe Abb.5). Sie ist etwa 400 mal kleiner als die Thermospannung an den Thermoelementen selbst.

Die Übergangsklemmen sind in einem Hohlraum im Schutzmantel untergebracht. Sie befinden sich daher auch beim Aufheizen immer auf gleicher Temperatur, so daß an den Übergangsklemmen selbst keine zusätzlichen, die Differenztemperaturmessung verfälschenden Thermospannungen auftreten.

f) Die Restspannung der Thermoelemente

Befinden sich beide Lötstellen der Thermoelemente auf gleicher Temperatur, kann immer noch eine Restspannung an den Thermoelementen gemessen werden [14]. Um adiabatisch arbeiten zu können, muß die Restspannung bestimmt werden.

Am einfachsten wäre es, wenn man den Temperatúrausgleich abwarten könnte, um dann die Restspannung am Spannungsverstärker abzulesen. Wann aber haben adiabatischer Mantel und Probenhalterung die gleiche Temperatur? Wann ist ihre Temperaturdifferenz kleiner als 10^{-4}°C ? Die Temperatur des adiabatischen Mantels kommt, wenn der Mantel nicht geregelt wird, nie zur Ruhe, da die Temperaturwellen des Alkoholbades auf den adiabatischen Mantel durchgreifen. Die Temperatur der Probenhalterung wiederum folgt mit einer großen zeitlichen Verzögerung der Temperatur des adiabatischen Mantels. Es kommt nie zu dem gewünschten Temperatúrausgleich.

Der "Nullpunkt" muß auf einem anderen Wege gefunden werden: Zunächst wird die Regelung des adiabatischen Mantels eingeschaltet und die Temperatur des adiabatischen Mantels beobachtet.

In Abb.6 sind schematisch die weiteren Vorgänge schrittweise dargestellt. Die Regelung des adiabatischen Mantels bewirkt zunächst, daß die Spannungsdifferenz ΔU des Thermoelements zwischen dem adiabatischen Mantel AM und der Probenhalterung PH im Mittel gleich Null ist. Das bedeutet aber nicht, daß auch die Temperaturdifferenz $T_{AM} - T_{PH}$ zwischen dem adiabatischen Mantel und der Probenhalterung gleich Null ist.

Ist zB T_{AM} kleiner als T_{PH} (Ausgangszustand des Vorversuches, Schritt 1), so fließt die Wärmemenge ΔQ von der Probenhalterung weg zum adiabatischen Mantel (Schritt 2). Die Temperatur zwischen der Probenhalterung und dem adiabatischen Mantel gleicht sich aus, so daß die Probenhalterung jetzt die neue Temperatur $T'_{PH} = T_{AM}$ annimmt. Jetzt aber tritt wieder eine Spannungsdifferenz $\Delta U \neq 0$ am Thermoelement auf (Schritt 3). Die Regelung setzt ein und bewirkt, daß ΔU wieder Null wird. Das aber bedeutet, daß die Temperatur des adiabatischen Mantels T'_{AM} kleiner ist, als die Temperatur T'_{PH} der Probenhalterung (Schritt 4). Die neue Temperatur T'_{AM} des adiabatischen Mantels ist jetzt kleiner als dessen Ausgangstemperatur T_{AM} (Schritt 5).

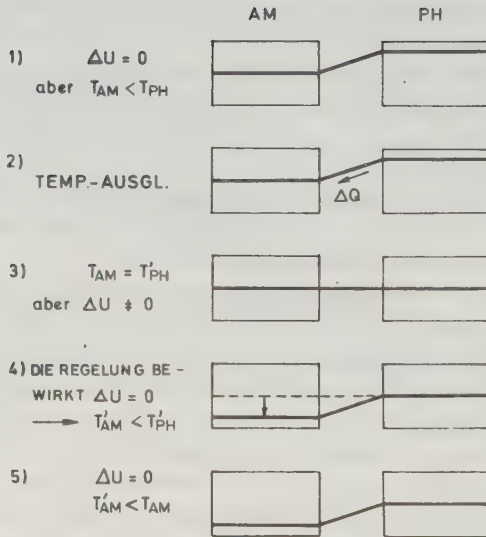


Abb.6 Nullpunktsbestimmung der Thermoelemente (schematische Darstellung)

PH = Probenhalterung, AM = adiabatischer Mantel
 ΔU = Thermospannung, T_{AM} = Temperatur des adiabatischen Mantels bei $\Delta U = 0$ (nach dem Einschalten der Regelung des adiabatischen Mantels), T_{PH} = Temperatur der Probenhalterung bei der Thermospannung $\Delta U = 0$,
 ΔQ = Wärmestrom zwischen der Probenhalterung und dem adiabatischen Mantel
 (weitere Erklärungen im Text).

Solange die Restspannung der Thermoelemente nicht richtig kompensiert ist, zeigt die Temperatur des adiabatischen Mantels einen konstanten Gang. Schrittweise wird die Restspannung kompensiert, wobei der Gang der Manteltemperatur beobachtet wird. Zeigt die Temperatur des adiabatischen Mantels nur noch einen geringen Gang von 10^{-3}°C - 10^{-4}°C pro Stunde, so ist die Restspannung hinreichend genau kompensiert (siehe Seite 73).

Die Restspannung ist temperaturabhängig. Sie beträgt etwa 0.1 mV , das entspricht einer Temperaturdifferenz von etwa $2 \cdot 10^{-3}^{\circ}\text{C}$. Versuche zeigen, daß sie für das hier durchgeführte Temperaturintervall von 5°C bis 40°C nur einmal, etwa in der Mitte des Intervalls, bestimmt werden muß.

Der so gefundene Nullpunkt gilt, streng genommen, nur für den Fall konstanter Temperatur von Probenhalterung und adiabatischem Mantel. Bei konstanter Temperatur gibt es keine Temperaturgradienten auf den Oberflächen, so daß auch die Lage der Thermoelemente unkritisch ist. Sie zeigen immer die richtige Temperatur an, da es nur eine Temperatur gibt. Temperaturverzögerungen in der elektrischen Isolation der Thermoelemente spielen ebenfalls keine Rolle.

Bei der Bestimmung der Enthalpie jedoch werden Probenhalterung und adiabatischer Mantel aufgeheizt. Konstante Temperaturgradienten bilden sich aus. Einerseits entstehen radiale Temperaturgradienten von der Heizwicklung in Richtung der Oberfläche [14], andererseits kommt es auch zu einer unterschiedlichen Temperaturverteilung auf der Oberfläche der Probenhalterung und auf der Innenfläche des adiabatischen Mantels selbst. Ferner findet eine thermische Verzögerung in der elektrischen Isolation der Thermoelemente statt.

Es fragt sich, inwieweit der "statische Nullpunkt" auch für den Fall des Aufheizens seine Gültigkeit behält.

Für die Lage der Thermoelemente ist daher zweierlei entscheidend:

α) Die Thermoelemente dürfen keinen extrem großen radialen Temperaturgradienten ausgesetzt sein [14]. Ein starker radialer Temperaturgradient geht aus von einer Heizwicklung, die sich auf der Oberfläche der Probenhalterung befindet. Die Heizwicklung führt zu einer Überhitzung der Thermoelemente, so daß sie nicht die eigentliche, etwas niedrigere Oberflächentemperatur anzeigen

β) Die Punkte auf der Probenhalterung und auf der Innenfläche des adiabatischen Mantels, an denen die Lötstellen der Thermoelemente befestigt sind, müssen sich entsprechen. So darf die Lötstelle des einen Schenkels des Thermoelements nicht auf einen "Temperaturberg" auf der Oberfläche der Probenhalterung gelegt werden, während man die Gegenlötstelle auf einen Punkt des adiabatischen Mantels legt, die im Mittel zu kalt ist. Die gemessene Temperaturdifferenz ist dann zu groß.

Abb.5 zeigt den Sitz der Thermoelemente. Die Lötstelle des einen Schenkels ist an dem relativ starken Kupferring der Probenhalterung angebracht, während sich die Gegenlötstelle ebenfalls an dem relativ starken Kupferring des adiabatischen Mantels befindet. Beide Punkte entsprechen sich. Die radialen Temperaturgradienten sind an diesen Stellen am kleinsten, da die Heizwicklungen relativ weit weg sind und die Kupferinge nur noch die dünnen Silberschilde mit Wärme zu versorgen haben.

Die unvermeidliche thermische Verzögerung in der elektrischen Isolation der Thermoelemente wird voll kompensiert, wenn man beim Bau der Thermoelemente darauf achtet, daß die Dicke der elektrischen Isolation bei beiden Lötstellen gleich ist.

Es war aber zu vermuten, daß die Temperaturwellen durch die elektrische Isolation so stark gedämpft werden, daß die Temperaturmessung viel zu kleine Werte liefert. Die g e m e s s e n e n Temperaturdifferenzen haben nämlich eine sehr kleine Amplitude von $5 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}$ und eine Periode von 15 Sekunden. Eine Rechnung zeigt jedoch, daß dies nicht der Fall ist.

Temperaturwellen mit einer Amplitude von $5 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Periode von 15 Sekunden werden durch die elektrische Isolation (0.1 mm Tesafilm) nur um 5% gedämpft. Die zeitliche Verzögerung der Welle beträgt dabei nur 0.1 Sekunden. Die Thermoelemente zeigen also die richtige Temperaturdifferenz an und sie können den Regelschwingungen des adiabatischen Mantels sehr gut folgen.

Es ist deshalb anzunehmen, daß der "statische Nullpunkt" auch beim Aufheizen seine Gültigkeit behält. Um diese Überlegungen zu bestätigen wurden Vergleichsmessungen an Kupfer und Wasser durchgeführt (siehe Seite 50). Sie stimmen innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut mit den Literaturwerten überein.

g) Die Regelung des adiabatischen Mantels und des Schutzmantels

Der adiabatische Mantel hat zwei Aufgaben zu erfüllen:

α) Er soll das System (Probe + Probenhalterung) thermisch von der Umgebung isolieren.

β) Die Temperaturerhöhung des Systems soll im adiabatischen Mantel gemessen werden können.

Zu α) Ein Dreipunktregler [11] sorgt dafür, daß beim Aufheizen die Temperatur der Innenfläche des adiabatischen Mantels um die Oberflächentemperatur der Probenhalterung mit einer Amplitude von weniger als $5 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Periode von 15 Sekunden schwankt. Wegen der endlichen Amplitude der Regelschwingungen läßt sich die Probenhalterung thermisch nicht vollständig von der Umgebung isolieren. Die mittlere Oberflächentemperatur $\bar{T}_{PH}$ der Probenhalterung ist nicht zu jedem Zeitpunkt gleich der mittleren Innenflächentemperatur $\bar{T}_M$ des adiabatischen Mantels. Es kommt zu einem Wärmeaustausch zwischen dem System und dem adiabatischen Mantel.

Wenn im Mittel die Regelschwingungen $\bar{T}_M(t)$ des adiabatischen Mantels symmetrisch zur Aufheizgeraden $\bar{T}_{PH}(t)$ der Probenhalterung lägen, so würde der Probenhalterung im zeitlichen Mittel weder Wärme zu- noch abgeführt werden. Dies ist aber nicht der Fall. Die Thermospannung, die der Temperaturdifferenz $(\bar{T}_{PH}(t) - \bar{T}_M(t))$ proportional ist, wird von einem Keithley Nanovoltmeter 148 stetig gemessen und von einem Kompensationschreiber der Fa. Metrawatt registriert. Wie die Auswertung der Temperaturdifferenzen zeigt, ist der zeitliche Mittelwert der Regelschwingungen nicht gleich Null.

Es kommt zu einem Nettowärmestrom zwischen dem System und dem adiabatischen Mantel. Der Nettowärmestrom kann aus den registrierten Regelschwingungen abgeschätzt werden. Er beträgt 0.01% von der im System freiwerdenden Heizleistung.

Zu β) wie man zeigen kann [11], läßt sich die Temperaturerhöhung des Systems im adiabatischen Mantel messen, wenn man folgende Bedingungen einhält:

Zwischen dem adiabatischen Mantel und der Umgebung muß während des Aufheizens ein konstanter Temperaturgradient herrschen. Um dies zu erreichen, versucht man den Temperaturgradienten möglichst klein zu machen, indem man den adiabatischen Mantel thermisch von der Umgebung isoliert. Dies ist die Aufgabe des Schutzmantels. Seine Temperatur wird ebenfalls von einem Dreipunktregler gesteuert. Die Regelschwingungen des Schutzmantels haben eine Amplitude von 10^{-3}°C und eine Periode von 25 Sekunden.

Die Periode der Regelschwingungen des adiabatischen Mantels muß klein sein im Verhältnis zu der Zeit, in der sich das System (Probe + Probenhalterung) auf 1/e-tel seiner Ausgangstemperatur abkühlt (Relaxationszeit). Diese Bedingung ist erfüllt, da die Regelschwingungen des adiabatischen Mantels eine Periode von 15 Sekunden haben, während die Relaxationszeit etwa 120 Sekunden beträgt. Das System kann sich innerhalb der kurzen Zeit von 7.5 Sekunden weder merklich abkühlen noch erwärmen, so daß sich die für die Regelung wichtige Stellgröße ($T_{PM} - T_M$) nicht verändert.

Ferner dürfen die Regelschwingungen des adiabatischen Mantels die Temperaturmessung, die im adiabatischen Mantel erfolgt, nicht stören. Diese Bedingung ist nur zum Teil erfüllt.

Die Amplitude der Temperaturschwingungen des adiabatischen Mantels macht sich bei der Temperaturmessung nicht bemerkbar, da die Regelschwingungen eine Amplitude von $5 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}$ haben, während die Temperatur mit einer (2 mal geringeren) Genauigkeit von $\sim 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen wird (siehe Seite 29). Wegen der unsymmetrischen Form der Regelschwingungen aber ist der Temperaturanstieg des adiabatischen Mantels um einen systematischen Fehler kleiner als der Temperaturanstieg des Systems.

Abb.7 zeigt schematisch die Form der Regelschwingungen.

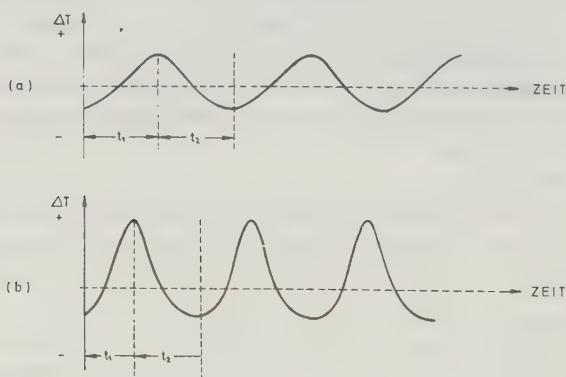


Abb.7 Zeitlicher Verlauf der Regelschwingungen des adiabatischen Mantels.

a) Aufheizgeschwindigkeit $\sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{sec}$

b) Aufheizgeschwindigkeit $\sim 4 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{sec}$

Die Periode der Regelschwingungen beträgt in beiden Fällen etwa 15 Sekunden.

Die obere Kurve (a) der Abb.7 zeigt die Regelschwingungen des adiabatischen Mantels bei einer Aufheizgeschwindigkeit von etwa $2 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C/sec}$. Die Regelschwingungen des adiabatischen Mantels sind fast symmetrisch. Die Zeit t_1 , in der die Temperatur des adiabatischen Mantels schneller ansteigt als die Temperatur der Probenhalterung, ist etwa gleich der Zeit t_2 , in der die Temperatur des adiabatischen Mantels langsamer ansteigt als die Temperatur der Probenhalterung. Im Mittel ist daher der Temperaturanstieg des adiabatischen Mantels gleich dem Temperaturanstieg der Probenhalterung.

Wählt man jedoch eine größere Aufheizgeschwindigkeit, so werden die Regelschwingungen unsymmetrischer. Dies ist in der unteren Kurve (b) der Abb.7 dargestellt. Die Phase t_1 , in der die Temperatur des adiabatischen Mantels schneller ansteigt als die Temperatur der Probenhalterung, ist kürzer als die Zeit t_2 , in der die Temperatur des adiabatischen Mantels langsamer ansteigt als die Temperatur der Probenhalterung. Der Temperaturanstieg des adiabatischen Mantels ist also im zeitlichen Mittel kleiner als der Temperaturanstieg der Probenhalterung. Es kommt zu einem kleinen systematischen Fehler bei der Messung des Temperaturanstiegs.

Experimentell sieht man, daß bei einer 100% größeren Aufheizgeschwindigkeit (etwa $4 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C/sec}$) der Temperaturanstieg des adiabatischen Mantels schon um etwa 1% zu klein ist. Deshalb versucht man alle Proben mit $2 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C/sec}$ aufzuheizen. Einige Proben wurden jedoch bis zu 10% schneller erwärmt. Der systematische Fehler im Temperaturanstieg dürfte deshalb bei diesen Proben bei linearer Interpolation der Fehler bei 0.1% liegen.

Dieser systematische Fehler im Temperaturanstieg wird bei der Berechnung des Gesamtfehlers in der spezifischen Wärme (siehe Seite 68) diskutiert.

4) Messung der einzelnen Größen

Nach der Meßvorschrift (11) erhält man den $(i+1)$ -ten Meßpunkt der Enthalpie $H(T_{i+1})$, wenn man dem System mit der Enthalpie $H(T_i)$ bei der Temperatur T_i den Energiebetrag A_d zuführt und die Temperaturerhöhung $(T_{i+1} - T_i)$ mißt. Die zugeführte elektrische Energie ist gleich dem Produkt aus der elektrischen Leistung L_d und der Heizdauer Δt

$$(13) \quad A_d = L_d \cdot \Delta t.$$

Zur Messung der Temperaturerhöhung $(T_{i+1} - T_i)$ hätte man eigentlich zu warten, bis sich die Temperatur in der Probe (und in der Probenhalterung) ausgeglichen hat. Erst dann könnte man wieder weiter aufheizen. Dieses impulsartige Aufheizen ist jedoch nicht nötig. Es kann durch ein kontinuierliches Verfahren ersetzt werden. Es soll nun gezeigt werden, wie die Temperaturerhöhung $(T_{i+1} - T_i)$ und die zugeführte elektrische Energie $L_d \cdot \Delta t$ beim kontinuierlichen Verfahren gemessen werden.

a) Messung der Temperaturerhöhung

Abb.8 zeigt einen schematischen Querschnitt des Temperaturprofils $T_i(x,t)$ im Kalorimeter zur Zeit t der i -ten Temperaturmessung. Der Temperaturabfall von der Mitte der Probe bis zur Oberfläche der Probenhalterung ist vom Probenmaterial abhängig und beträgt einige Zehntel Grad. An der Oberfläche der Probenhalterung ist der Temperaturgradient gleich Null, da keine Wärme über den Rand abfließt. Auch der Anstieg von $T_i(x,t)$ am Innenrand AMI und am Außenrand AMO des adiabatischen Mantels ist gleich Null, da über den Innenrand keine Wärme zur Probenhalterung fließt und der adiabatische Mantel nach außen thermisch isoliert ist.

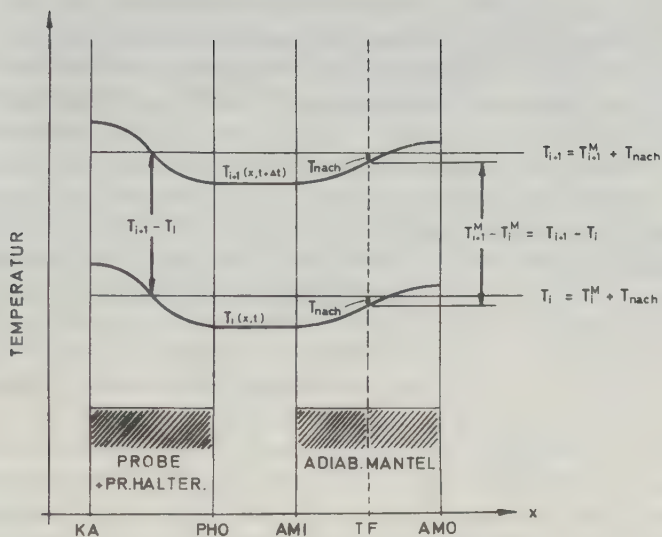


Abb.8 Schematische Darstellung des Temperaturprofils beim Aufheizen des Kalorimeters zur Zeit t und zur Zeit $t + \Delta t$

KA = Kalorimeterachse, PHO = Oberfläche der Probenhalterung, AMI = Innenfläche des adiabatischen Mantels, TF = Lage des Temperaturfühlers, AMO = Oberfläche des adiabatischen Mantels (weitere Erklärungen im Text).

Wie sich aufgrund der Wärmeleitungsgleichung zeigen läßt [11], stellt sich in einem adiabatischen Kalorimeter, auf dessen Mantel ein konstanter Temperaturgradient einwirkt, bei konstanter Energiezufuhr nach einer gewissen Anlaufzeit ein **f e s t e s** räumliches Temperaturprofil ein. Während des Aufheizens verschiebt sich das räumliche Temperaturprofil im gesamten Kalorimeter um den gleichen Betrag. Das nach der Aufheizzeit Δt sich bildende neue Temperaturprofil $T_{i+1}(x, t + \Delta t)$ geht aus dem alten Temperaturprofil $T_i(x, t)$ durch eine Parallelverschiebung hervor (siehe Abb.8).

Das bedeutet, daß der Temperaturanstieg $(T_{i+1} - T_i)$, der durch die Energiezufuhr $L_d \cdot \Delta t$ erfolgt ist, an **j e d e m** **b e l i e b i g e n** Ort im Kalorimeter, also auch im adiabatischen Mantel und **s o f o r t** am Ende des Zeitintervalls Δt gemessen werden kann. Zur Messung der Temperaturerhöhung ΔT braucht man also nicht auf einen Temperaturengleich im System zu warten.

Die nach den festen Zeitintervallen Δt gemessenen Manteltemperaturen $T_1^M, T_2^M, \dots, T_i^M, T_{i+1}^M \dots$ stellen noch nicht die mittlere Proben temperatur T_{i+1} dar. Schaltet man aber zB zur Zeit t_{i+1} die Probenheizung aus und fährt den adiabatischen Mantel bis zum Temperaturengleich des Systems nach, so stellt sich im ganzen Kalorimeter die gesuchte mittlere Temperatur T_{i+1} des Systems ein. T_{i+1} und die gemessene Manteltemperatur T_{i+1}^M unterscheiden sich dabei um den konstanten Betrag T_{nach} (siehe Abb.8)

$$(14) \quad T_{i+1} = T_{i+1}^M + T_{nach}.$$

T_{nach} wird auf diese Weise experimentell bestimmt. Bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $2 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{sec}$ beträgt T_{nach} etwa $0.05 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Für die Enthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur ergibt sich dann nach Gl.(11), Gl.(13) und Gl.(14)

$$(15) \quad H(T_{i+1}^M + T_{nach}) = L_{el} \cdot \Delta t + H(T_i^M + T_{nach}).$$

Die Manteltemperaturen T_i^M werden mit dem Quarzthermometer 2801 A der Fa. Hewlett and Packard mit einer Empfindlichkeit von $3 \cdot 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen. Das Zeitintervall Δt beträgt 120 Sekunden. Es wird von einer Quarzuhr kontrolliert, die das Quarzthermometer triggert. Der Fehler in der Zeitmessung von 0.003% ist vernachlässigbar.

Für die Genauigkeit, mit der die Temperaturerhöhung $(T_{i+1}^M - T_i^M)$ gemessen werden kann, ist es wichtig, daß das Temperaturprofil im adiabatischen Mantel durch äußere Einflüsse nicht gestört wird. Das Temperaturprofil ändert sich solange nicht, solange auf den adiabatischen Mantel von außen her ein konstanter (hier gleich Null) Temperaturgradient einwirkt. Ändert sich aber der Temperaturgradient zwischen dem adiabatischen Mantel und dem Schutzmantel, dann verformt sich das Temperaturprofil im adiabatischen Mantel, so daß ein falscher Temperaturanstieg $(T_{i+1} - T_i)$ gemessen wird.

Da es beim Aufheizen nicht immer gelingt, die Temperatur des Schutzmantels mit der gewünschten Genauigkeit nachzuführen, ist dies auch tatsächlich der Fall. Experimentell sieht man, daß ein auf diese Weise verursachter Fehler von 0.05% im Temperaturanstieg (über 10 Meßpunkte) die beobachteten Schwankungen des Einzelmeßwertes der spezifischen Wärme erklären kann.

b) Messung der Heizleistung

Abb.9 zeigt das Schaltbild des Heizkreises für die Probenhalterung.

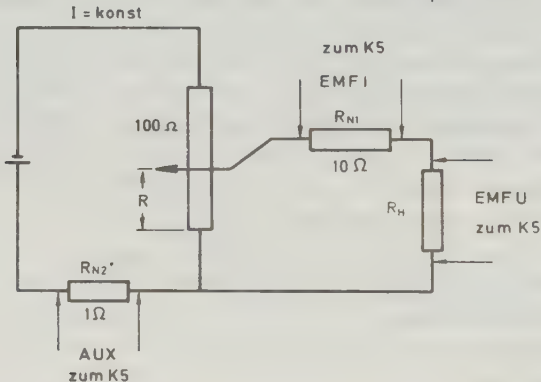


Abb.9 Elektrisches Schaltbild des Heizkreises für die Probenhalterung. Der Heizwiderstand R_H beträgt etwa 50Ω .

Wie Firth und van Mal [5] für diesen Stromkreis gezeigt haben, bleibt die Heizleistung Q_{el} , die im Heizwiderstand R_H frei wird, auch dann nahezu konstant, wenn sich der Heizwiderstand R_H infolge seiner Temperaturabhängigkeit stärker verändert. Voraussetzung für die Leistungskonstanz ist, daß der Heizkreis mit einem konstanten Strom versorgt wird, und daß die Summe aus dem Normalwiderstand R_{N1} und dem Heizwiderstand R_H gleich dem Widerstand R ist.

Für die Stromkonstanz sorgt ein Gerät der Fa. Heinzinger. Es hat eine Stabilität von $2 \cdot 10^{-4} / 8 h$.

Der Spannungsabfall EMFU am Heizwiderstand R_H und der Spannungsabfall EMFI am Normalwiderstand R_{N1} werden mit dem Kompensator K5 der Fa. Leeds and Northrup während des Aufheizens in Abhängigkeit von der Manteltemperatur T^M gemessen. Die Stromkonstanz kann über den Spannungsabfall an einem zweiten Normalwiderstand R_{N2} (1Ω) ebenfalls laufend mit einem im K5 eingebauten Hilfskompensator (AUX) kontrolliert werden (siehe Abb.9). Die Spannung des Hilfskompensators kann jedoch nur in festen Schritten eingestellt werden, so daß sich auch die Heizleistung L_d nur in festen Schritten einstellen läßt. Am Potentiometer wird R so eingestellt, daß die Bedingung $R = R_{N1} + R_H$ erfüllt ist.

Alle verwendeten Normalwiderstände sind auf 0.001% genau, so daß diese Fehler vernachlässigt werden können. Der Kompensator K5 ist auf 0.01% geeicht. Durch die gemessenen Werte von L_d wird eine Ausgleichsgerade gelegt. Für die Leermessung zB ist die Leistung in Mikrowatt gegeben durch

$$(16) \quad L_d(T^M) = 9408.4 - 0.05 \cdot T^M \quad T \text{ in } ^\circ\text{C}.$$

Die Einzelmeßwerte streuen um die Gerade mit weniger als 0.02%.

III MESSERGEBNISSE

1) Die spezifische Enthalpie $h(T,x)$ der RSA - Wasser - Mischungen

Die spezifische Enthalpie $h(T,x)$ der RSA - Wasser - Gemische wurde in Abhängigkeit von der Temperatur T (von 5°C bis 40°C) und in Abhängigkeit vom wasseranteil x des Gemisches bestimmt. Die spezifische Enthalpie $h(T,x)$ ist gleich der Enthalpiedifferenz zwischen der leeren und der vollen Probenhalterung, dividiert durch die Masse m der Mischung

$$(17). \quad h(T,x) = (H(T,x) - H_{PH}(T)) / m.$$

Da alle Proben gekapselt und mit Klebstoff versiegelt sind, muß von der Gesamtenthalpie $H(T,x)$ noch die Enthalpie $H_{cu}(T)$ der Kupferkapseln und die Enthalpie $H_{kl}(T)$ des Klebstoffs abgezogen werden

$$(18) \quad h(T,x) = (H(T,x) - H_{PH}(T) - H_{cu}(T) - H_{kl}(T)) / m.$$

$H_{cu}(T)$ ist gleich dem Produkt aus der spezifischen Enthalpie

$h_{cu}(T)$ von Kupfer und der Masse m_{cu} des Kupferschälchens.

$H_{kl}(T)$ ist ebenfalls gleich dem Produkt aus der spezifischen Enthalpie $h_{kl}(T)$ und der Masse m_{kl} , so daß aus Gl.(18) folgt

$$(19) \quad h(T,x) = (H(T,x) - H_{PH}(T) - h_{cu}(T) \cdot m_{cu} - h_{kl}(T) \cdot m_{kl}) / m.$$

Die Massen m , m_{cu} und m_{kl} werden vor jedem Versuch ausgewogen. Die Enthalpie $H_{PH}(T)$ der Probenhalterung, die spezifische Enthalpie $h_{cu}(T)$ von Kupfer und die spezifische Enthalpie $h_{kl}(T)$ des Klebstoffs werden in getrennten Versuchen bestimmt. Anschließend wird die Gesamtenthalpie $H(T,x)$

der verschiedenen Proben gemessen und daraus nach Gl.(19) die spezifische Enthalpie $h(T,x)$ der Proben berechnet.

Alle Enthalpiemessungen verlaufen prinzipiell gleich, deshalb soll im folgenden nur die Bestimmung der Enthalpie $H_{PH}(T)$ der Probenhalterung näher beschrieben werden. Die spezifische Enthalpie $h_{Cu}(T)$ von Kupfer und die spezifische Enthalpie $h_{KL}(T)$ des verwendeten Klebstoffes sind in Tabelle III und IV zusammengestellt. Tabelle V enthält die spezifische Enthalpie $h(T,x)$ der RSA - Wasser - Mischungen.

a) Die Enthalpie $H_{PH}(T)$ der Probenhalterung

Nach der ausführlichen Meßvorschrift (15) wird der Probenhalterung bei der mittleren Temperatur T_i , also bei einer Manteltemperatur von T_i^H , die elektrische Leistung

$$(20) \quad L_d(T^H) = 9408.4 - 0.05 \cdot T^H \quad \text{in Mikrowatt}$$

(siehe Seite 31) $\Delta t = 120$ Sekunden lang zugeführt. Dabei erhöht sich die mittlere Temperatur der Probenhalterung auf T_{i+1} . Dieser neuen mittleren Temperatur T_{i+1} hat man nach Gl.(15) die Enthalpie

$$(21) \quad H_{PH}(T_{i+1}) = L_d\left(\frac{T_{i+1} + T_i}{2}\right) \cdot \Delta t + H_{PH}(T_i)$$

zuzuordnen. In Tabelle I sind die ersten 41 von insgesamt 333 Meßwerten für die Enthalpie $H_{PH}(T)$ der Probenhalterung eingetragen.

Die Heizdauer in Abständen von 120 Sekunden steht in der 1. Spalte. In der 2. Spalte ist die mittlere Temperatur der Probenhalterung

$$T_{i+1} = T_{i+1}^H + T_{nach}$$

eingetragen. T_{nach} wurde bei der leeren Probenhalterung experimentell zu 0.05°C bestimmt. In der 3. Spalte stehen die Enthalpiewerte $H_{PH}(T_{i+1})$ des jeweils $(i+1)$ -ten Meßpunktes. Der neue Enthalpiewert $H_{PH}(T_{i+1})$ ergibt sich nach Gl.(20) aus dem vorhergehenden durch Addition der zugeführten elektrischen Energie

$$L_d\left(\frac{T_{i+1} + T_i}{2}\right) \cdot \Delta t .$$

Die Anfangsenthalpie $H_{PH}(T_0)$ wird Null gesetzt.

Tabelle I

Auszug aus den Meßwerten für die Enthalpie $H_{PH}(T)$ der Probenhalterung im Temperaturbereich von 4 °C bis 12 °C

Zeit	T_{i+1}	$H_{PH}(T_{i+1})$	$\bar{H}_{PH}(T_{i+1})$	ΔH_{i+1}
in sec	in °C	in Joule	in Joule	in Joule
0	4.1115	0.0000	0.0004	-0.0004
120	4.3111	1.1290	1.1298	-0.0008
240	4.5092	2.2580	2.2509	+0.0071
360	4.7088	3.3869	3.3808	+0.0062
480	4.9085	4.5159	4.5115	+0.0044
600	5.1083	5.6449	5.6430	+0.0019
720	5.3076	6.7739	6.7720	+0.0019
840	5.5067	7.9028	7.9001	+0.0027
960	5.7058	9.0318	9.0285	+0.0033
1080	5.9053	10.1608	10.1594	+0.0014
1200	6.1045	11.2897	11.2889	+0.0009
1320	6.3037	12.4187	12.4186	+0.0000
1440	6.5026	13.5477	13.5469	+0.0007
1560	6.7018	14.6766	14.6772	-0.0006
1680	6.9013	15.8056	15.8095	-0.0039
1800	7.1005	16.9346	16.9403	-0.0057
1920	7.2996	18.0635	18.0708	-0.0073
2040	7.4983	19.1925	19.1993	-0.0069
2160	7.6967	20.3214	20.3264	-0.0050
2280	7.8952	21.4504	21.4543	-0.0040
2400	8.0932	22.5793	22.5797	-0.0004
2520	8.2917	23.7083	23.7081	+0.0001
2640	8.4902	24.8372	24.8369	+0.0004
2760	8.6889	25.9662	25.9670	-0.0008
2880	8.8876	27.0951	27.0974	-0.0023
3000	9.0864	28.2241	28.2287	-0.0046
3120	9.2847	29.3530	29.3573	-0.0043
3240	9.4830	30.4820	30.4863	-0.0043
3360	9.6812	31.6109	31.6149	-0.0040
3480	9.8793	32.7399	32.7433	-0.0034
3600	10.0773	33.8688	33.8713	-0.0025
3720	10.2754	34.9977	35.0002	-0.0024
3840	10.4733	36.1267	36.1282	-0.0015
3960	10.6708	37.2556	37.2542	+0.0014
4080	10.8687	38.3845	38.3828	+0.0018
4200	11.0666	39.5135	39.5116	+0.0019
4320	11.2647	40.6424	40.6418	+0.0006
4440	11.4628	41.7713	41.7723	-0.0010
4560	11.6605	42.9003	42.9008	-0.0006
4680	11.8579	44.0292	44.0279	+0.0013
4800	12.0548	45.1581	45.1524	+0.0058

Durch die Punktepaare $(T_{i+1}, H_{PH}(T_{i+1}))$ wird die Ausgleichsfunktion $\bar{H}_{PH}(T)$ gelegt

$$(22) \quad \bar{H}_{PH}(T) = a + bT + cT^2 + d/T \quad T \text{ in } K.$$

Die Enthalpiewerte $\bar{H}_{PH}(T_{i+1})$ der Ausgleichsfunktion sind in der 4. Spalte der Tabelle I eingetragen. In der 5. Spalte stehen die Differenzen ΔH_{i+1} zwischen den Meßwerten $H_{PH}(T_{i+1})$ und den ausgeglichenen Werten $\bar{H}_{PH}(T_{i+1})$. Die Standardabweichung zwischen den Meßwerten und den ausgeglichenen Werten beträgt etwa $1 \cdot 10^{-2}$ Joule.

Nachdem man die Koeffizienten der Ausgleichsfunktion (22) berechnet hat, wird die Konstante a durch Addition einer Konstanten a' so abgeändert, daß die Ausgleichsfunktion (22) $\bar{H}_{PH}(T)$ für $0^\circ C$ den Wert Null annimmt. Man kann nämlich nicht exakt bei einer gewünschten Anfangstemperatur von $0^\circ C$, zB starten, da die Temperaturmessung erst nach einer gewissen Anlaufzeit sinnvoll wird. Die Anlaufzeit ist u.a. auch abhängig vom Einschwingen des adiabatischen Mantels und des Schutzmantels, so daß sie bei jedem Versuch etwas verschieden ausfällt.

Abb.10 zeigt die Enthalpie $H_{PH}(T)$ der Probenhalterung in Abhängigkeit von der Temperatur. Es wurde nur jeder 10. Meßpunkt von den 3 sich überlappenden Meßreihen eingetragen. Die Meßreihen wurden durch eine geeignete Wahl der Konstanten a einander angepaßt und durch eine gemeinsame Ausgleichsfunktion nach Gl.(22) miteinander verbunden. Für die gemeinsame Ausgleichsfunktion erhält man die Koeffizienten

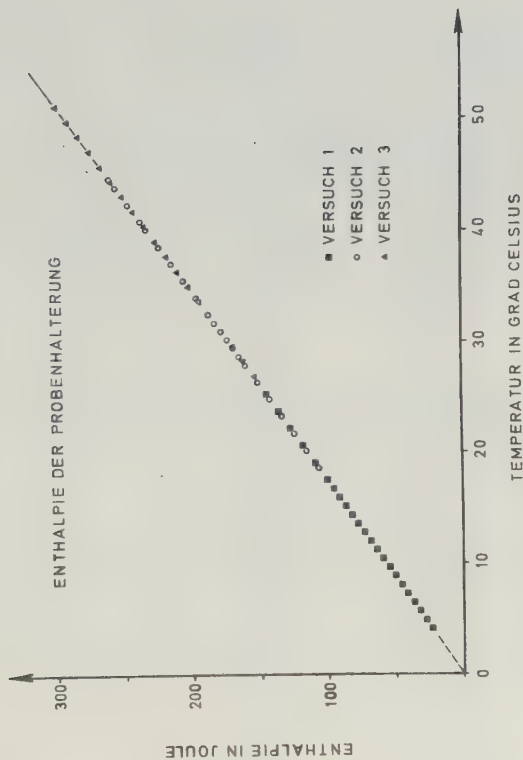


Abb. 10 Enthalpie der Probenalterung in Abhängigkeit von der Temperatur
 Es wurde nur jeder 10. Meßpunkt von den 3 sich überlappenden Meßreihen eingetragen.

(23)	a = -3260.16	Joule
	b = 10.48 41	Joule/Grad
	c = -4.1894 10^{-3}	Joule/Grad ²
	d = 1936 58.3	Joule • Grad

Die Standardabweichung aller 333 Meßwerte von der gemeinsamen Ausgleichsfunktion beträgt etwa $6 \cdot 10^{-2}$ Joule, während sie bei einer Einzelmeßreihe etwa $1 \cdot 10^{-2}$ Joule beträgt. Zwischen den Meßreihen wurde das Kalorimeter mehrmals geöffnet und wieder verschlossen, um Proben zu wechseln. Man sieht, daß die Reproduzierbarkeit der Messungen sehr gut ist.

Tabelle II zeigt die Werte für die Enthalpie $\bar{H}_{PH}(T)$ der Probenhalterung tabellarisch im Temperaturbereich von 0 °C bis 40 °C.

Tabelle II

Enthalpie der Probenhalterung $\bar{H}_{PH}(T)$ im Temperaturbereich
von 0 °C bis 40 °C

Temperatur	Enthalpie
in °C	in Joule
0.00	0.000
1.00	5.605
2.00	11.221
3.00	16.846
4.00	22.482
5.00	28.128
6.00	33.783
7.00	39.447
8.00	45.121
9.00	50.804
10.00	56.496
11.00	62.196
12.00	67.905
13.00	73.622
14.00	79.348
15.00	85.081
16.00	90.822
17.00	96.571
18.00	102.328
19.00	108.091
20.00	113.862
21.00	119.640
22.00	125.424
23.00	131.216
24.00	137.013
25.00	142.818
26.00	148.628
27.00	154.445
28.00	160.267
29.00	166.096
30.00	171.929
31.00	177.769
32.00	183.614
33.00	189.464
34.00	195.319
35.00	201.179
36.00	207.044
37.00	212.914
38.00	218.789
39.00	224.668
40.00	230.551

b) Die spezifische Enthalpie $h_{cu}(T)$ von Kupfer und die spezifische Enthalpie $h_{kl}(T)$ des verwendeten Klebstoffs

Die spezifische Enthalpie $h_{cu}(T)$ von Kupfer wird für die verschiedenen Temperaturen T_i nach Gl.(17) bestimmt.

$$(24) \quad h_{cu}(T_i) = (H(T_i) - \bar{H}_{PH}(T_i)) / m_{cu}.$$

Die Gesamtenthalpie $H(T_i)$ wird nach Gl.(21) Punkt für Punkt gemessen. Die Enthalpiewerte $\bar{H}_{PH}(T_i)$ der Probenhalterung für die Temperaturen T_i werden aus der Ausgleichsfunktion (22) mit den Konstanten (23) berechnet. Die Masse m_{cu} der Kupferprobe beträgt 8.9024 Gramm. Anschließend wird durch die Punktepaare $(T_i, h_{cu}(T_i))$ eine Ausgleichsparabel gelegt. In Tabelle III sind die nach der Ausgleichsparabel berechneten Werte der spezifischen Enthalpie $h_{cu}(T)$ von Kupfer im Temperaturintervall von 0 °C bis 40 °C zusammengestellt.

Die spezifische Enthalpie $h_{kl}(T)$ des verwendeten Klebstoffs berechnet sich genauso. Ausgangspunkt ist hier Gl.(19), da zusätzlich zur Leerenthalpie $H_{PH}(T)$ noch die Enthalpie des Kupferschälchens abgezogen werden muß.

$$(25) \quad h_{kl}(T_i) = (H(T_i) - \bar{H}_{PH}(T_i) - h_{cu}(T_i) \cdot m_{cu}) / m_{kl}.$$

Die Masse m_{kl} beträgt 0.4790 Gramm. Durch die Werte $h_{kl}(T_i)$ wird ebenfalls eine Ausgleichsparabel gelegt. Das Ergebnis steht in Tabelle IV.

Tabelle III

Spezifische Enthalpie $h_{cu}(T)$ von Kupfer im Temperaturbereich von 0 °C bis 40 °C

Temperatur	spez. Enthalpie
in °C	in Joule/Gramm
0.00	0.000
1.00	0.378
2.00	0.757
3.00	1.136
4.00	1.515
5.00	1.894
6.00	2.273
7.00	2.653
8.00	3.032
9.00	3.412
10.00	3.792
11.00	4.173
12.00	4.553
13.00	4.934
14.00	5.315
15.00	5.696
16.00	6.077
17.00	6.458
18.00	6.840
19.00	7.222
20.00	7.604
21.00	7.986
22.00	8.369
23.00	8.751
24.00	9.134
25.00	9.517
26.00	9.900
27.00	10.284
28.00	10.667
29.00	11.051
30.00	11.435
31.00	11.819
32.00	12.204
33.00	12.588
34.00	12.973
35.00	13.358
36.00	13.743
37.00	14.129
38.00	14.514
39.00	14.900
40.00	15.286

Tabelle IV

Spezifische Enthalpie $h_{kl}(T)$ des verwendeten Klebstoffs
im Temperaturbereich von 0°C bis 40°C

Temperatur	spez. Enthalpie
in °C	in Joule/Gramm
0.00	0.000
1.00	1.560
2.00	3.118
3.00	4.674
4.00	6.229
5.00	7.783
6.00	9.335
7.00	10.885
8.00	12.434
9.00	13.981
10.00	15.527
11.00	17.071
12.00	18.613
13.00	20.154
14.00	21.694
15.00	23.232
16.00	24.768
17.00	26.303
18.00	27.836
19.00	29.368
20.00	30.898
21.00	32.427
22.00	33.954
23.00	35.480
24.00	37.004
25.00	38.526
26.00	40.047
27.00	41.566
28.00	43.084
29.00	44.600
30.00	46.115
31.00	47.628
32.00	49.140
33.00	50.650
34.00	52.158
35.00	53.665
36.00	55.171
37.00	56.675
38.00	58.177
39.00	59.678
40.00	61.177

c) Die spezifische Enthalpie $h(T, x)$ von RSA - Wasser - Mischungen

Die spezifische Enthalpie $h(T, x)$ der RSA - Wasser - Gemische wurde an sieben Proben mit unterschiedlichem Wasseranteil x im Temperaturbereich zwischen 0°C und 40°C gemessen. Die Einzelwerte für die spezifische Enthalpie $h(T_i, x)$ werden nach Gl.(18) berechnet.

$$(26) \quad h(T_i, x) = \left(H(T_i) - \bar{H}_{PH}(T_i) - h_{cu}(T_i) \cdot m_{cu} - h_{kl}(T_i) \cdot m_{kl} \right) / m.$$

Die Gesamtenthalpiewerte $H(T_i)$ werden wieder in Abhängigkeit von den Temperaturen T_i nach Gl.(21) gemessen. Die Leerenthalpiewerte $\bar{H}_{PH}(T_i)$, die spezifische Enthalpie $h_{cu}(T_i)$ und die spezifische Enthalpie $h_{kl}(T_i)$ werden für die verschiedenen Temperaturen T_i aus den entsprechenden Ausgleichsfunktionen berechnet. Die Punktpaare $(T_i, h(T_i, x))$ werden dann durch eine Ausgleichsparabel geglättet. Die spezifischen Enthalpien $h(T, x)$ der verschiedenen RSA - Wasser - Gemische im Temperaturbereich von 0°C bis 40°C sind in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V

Spezifische Enthalpien $h(T, x)$ der RSA - Wasser - Mischungen
im Temperaturbereich von 0 °C bis 40 °C für unterschiedli-
che Wasseranteile x im Gemisch. (x in Gramm H_2O / Gramm Mischung).

Temperatur	spezifische Enthalpie in Joule / Gramm			
in °C	$x = 0.089$	$x = 0.090$	$x = 0.451$	$x = 0.204$
0.00	0.000	0.000	0.000	0.000
1.00	1.341	1.395	1.546	1.784
2.00	2.688	2.795	3.101	3.577
3.00	4.040	4.199	4.666	5.381
4.00	5.398	5.607	6.240	7.195
5.00	6.761	7.020	7.824	9.020
6.00	8.129	8.438	9.418	10.854
7.00	9.503	9.859	11.021	12.699
8.00	10.883	11.285	12.634	14.554
9.00	12.267	12.716	14.256	16.420
10.00	13.658	14.151	15.888	18.295
11.00	15.053	15.590	17.529	20.181
12.00	16.454	17.034	19.180	22.077
13.00	17.861	18.482	20.840	23.983
14.00	19.273	19.935	22.510	25.899
15.00	20.690	21.392	24.190	27.826
16.00	22.113	22.853	25.879	29.763
17.00	23.541	24.319	27.578	31.710
18.00	24.975	25.789	29.286	33.667
19.00	26.414	27.263	31.004	35.634
20.00	27.858	28.742	32.731	37.612
21.00	29.308	30.226	34.468	39.600
22.00	30.763	31.714	36.215	41.598
23.00	32.224	33.206	37.971	43.606
24.00	33.690	34.702	39.736	45.625
25.00	35.162	36.203	41.511	47.653
26.00	36.639	37.709	43.296	49.692
27.00	38.122	39.219	45.090	51.742
28.00	39.610	40.733	46.894	53.801
29.00	41.103	42.252	48.707	55.871
30.00	42.602	43.775	50.530	57.950
31.00	44.106	45.302	52.363	60.040
32.00	45.616	46.834	54.205	62.141
33.00	47.131	48.370	56.056	64.251
34.00	48.651	49.911	57.918	66.372
35.00	50.177	51.456	59.788	68.503
36.00	51.709	53.005	61.669	70.644
37.00	53.246	54.559	63.558	72.795
38.00	54.788	56.118	65.458	74.957
39.00	56.335	57.680	67.367	77.129
40.00	57.889	59.247	69.285	79.311

Tabelle V

(Fortsetzung)

Temperatur in °C	spezifische Enthalpie in Joule/Gramm		
	x = 0.649	x = 0.828	x = 1.000
-0.00	0.000	0.000	0.000
-1.00	3.203	3.704	4.178
-2.00	6.410	7.408	8.356
-3.00	9.619	11.113	12.533
-4.00	12.830	14.818	16.710
-5.00	16.044	18.524	20.886
-6.00	19.261	22.231	25.063
-7.00	22.481	25.939	29.238
-8.00	25.703	29.647	33.414
-9.00	28.928	33.356	37.589
10.00	32.156	37.065	41.763
11.00	35.387	40.775	45.938
12.00	38.620	44.486	50.112
13.00	41.856	48.197	54.285
14.00	45.094	51.909	58.458
15.00	48.335	55.622	62.631
16.00	51.579	59.335	66.804
17.00	54.826	63.049	70.976
18.00	58.075	66.764	75.147
19.00	61.327	70.480	79.318
20.00	64.582	74.196	83.489
21.00	67.839	77.912	87.660
22.00	71.099	81.630	91.830
23.00	74.362	85.347	96.000
24.00	77.628	89.066	100.169
25.00	80.896	92.785	104.338
26.00	84.167	96.505	108.507
27.00	87.440	100.226	112.675
28.00	90.716	103.947	116.843
29.00	93.995	107.669	121.011
30.00	97.277	111.392	125.178
31.00	100.561	115.115	129.344
32.00	103.848	118.839	133.511
33.00	107.138	122.563	137.677
34.00	110.431	126.289	141.842
35.00	113.726	130.014	146.008
36.00	117.023	133.741	150.173
37.00	120.324	137.468	154.337
38.00	123.627	141.196	158.501
39.00	126.933	144.924	162.665
40.00	130.242	148.654	166.828

2) Abgeleitete Größen: die spezifische Wärme

a) Die spezifische Wärme $c_p(T, x)$ der RSA - Wasser - Gemische

Die spezifische Wärme $c_p(T, x)$ einer Mischung mit dem Wasseranteil x erhält man, wenn man die spezifische Enthalpie $h(T, x)$ nach der Temperatur T differenziert

$$(27) \quad c_p(T, x) = \left(\frac{\partial h(T, x)}{\partial T} \right)_{x = \text{konst}}$$

Die Differentiation wird numerisch durchgeführt. Durch jeweils 10 Punktepaare $(T_i, h(T_i, x))$ wird eine Ausgleichsgerade gelegt, deren Anstieg dem Differentialquotienten (27), also der spezifischen Wärme des Gemisches, gleichgesetzt wird. Der so bestimmten spezifischen Wärme wird die mittlere Temperatur

$$(28) \quad T_j = \frac{T_i + T_{i+10}}{2}$$

zugeordnet. T_i und T_{i+10} haben einen Abstand von etwa 2 °C. Die Ausgleichsgerade wird dann um zwei Meßpunkte weitergeschoben, und das Verfahren wiederholt. Anschließend werden die Meßpunkte $c_p(T_j, x)$ durch eine Ausgleichsparabel geglättet. Die Meßwerte $c_p(T_j, x)$ und die Ausgleichsparabeln für die einzelnen Mischungen sind in Abb.11 dargestellt. Abb.11 zeigt nur jeden dritten Meßpunkt pro Meßreihe, da die Punkte sehr dicht beieinander liegen.

In Tabelle VI sind die spezifischen Wärmen der RSA - Wasser - Gemische in äquidistanten Temperaturabständen und in Abhängigkeit vom Wasseranteil x zusammengefaßt.

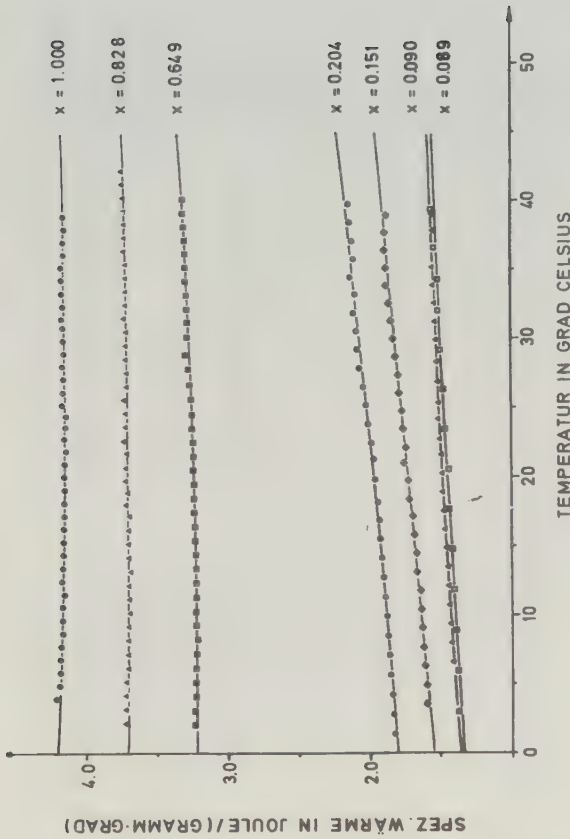


Abb.11 Verlauf der spezifischen Wärmen von RSA - Wasser - Mischungen im Temperaturbereich von 0 °C bis 40 °C für unterschiedliche Wasseranteile x im Gemisch. x in Gramm Wasser pro Gramm Mischung.

Tabelle VI

Spezifische Wärmen $c_p(T, x)$ der RSA - wasser - Mischungen
im Temperaturbereich von 0 °C bis 40 °C für unterschied-
liche Wasseranteile x im Gemisch. x in Gramm H_2O /Gramm Mischung.

Temperatur	spezifische Wärme in Joule / (Gramm · Grad)			
in °C	$x = 0.089$	$x = 0.090$	$x = 0.151$	$x = 0.204$
0.00	1.354	1.364	1.551	1.805
1.00	1.358	1.371	1.560	1.813
2.00	1.362	1.378	1.569	1.821
3.00	1.366	1.385	1.578	1.829
4.00	1.370	1.392	1.587	1.837
5.00	1.374	1.399	1.597	1.845
6.00	1.378	1.405	1.606	1.854
7.00	1.382	1.412	1.615	1.862
8.00	1.386	1.418	1.624	1.870
9.00	1.391	1.424	1.633	1.879
10.00	1.395	1.430	1.642	1.887
11.00	1.400	1.436	1.651	1.896
12.00	1.404	1.442	1.660	1.904
13.00	1.409	1.448	1.669	1.913
14.00	1.414	1.454	1.679	1.922
15.00	1.419	1.459	1.688	1.930
16.00	1.423	1.464	1.697	1.939
17.00	1.428	1.470	1.706	1.948
18.00	1.434	1.475	1.715	1.957
19.00	1.439	1.480	1.724	1.967
20.00	1.444	1.484	1.733	1.976
21.00	1.449	1.489	1.743	1.985
22.00	1.455	1.494	1.752	1.994
23.00	1.460	1.498	1.761	2.004
24.00	1.465	1.502	1.770	2.013
25.00	1.471	1.507	1.779	2.023
26.00	1.477	1.511	1.788	2.032
27.00	1.482	1.515	1.798	2.042
28.00	1.488	1.519	1.807	2.052
29.00	1.494	1.522	1.816	2.062
30.00	1.500	1.526	1.825	2.071
31.00	1.506	1.529	1.834	2.081
32.00	1.512	1.532	1.843	2.091
33.00	1.519	1.536	1.853	2.102
34.00	1.525	1.539	1.862	2.112
35.00	1.531	1.542	1.871	2.122
36.00	1.538	1.544	1.880	2.132
37.00	1.544	1.547	1.889	2.143
38.00	1.551	1.550	1.899	2.153
39.00	1.557	1.552	1.908	2.164
40.00	1.564	1.554	1.917	2.174

Tabelle VI

(Fortsetzung)

Temperatur	spez. Wärme in Joule/(Gramm·Grad)		
in °C	$x = 0.649$	$x = 0.828$	$x = 1.000$
0.00	3.232	3.723	4.215
1.00	3.232	3.722	4.211
2.00	3.232	3.721	4.207
3.00	3.232	3.720	4.204
4.00	3.232	3.719	4.200
5.00	3.232	3.718	4.197
6.00	3.232	3.718	4.193
7.00	3.233	3.717	4.190
8.00	3.234	3.716	4.187
9.00	3.234	3.716	4.185
10.00	3.235	3.716	4.182
11.00	3.236	3.715	4.180
12.00	3.237	3.715	4.177
13.00	3.239	3.715	4.175
14.00	3.240	3.715	4.173
15.00	3.242	3.714	4.171
16.00	3.244	3.714	4.169
17.00	3.245	3.714	4.168
18.00	3.247	3.715	4.167
19.00	3.250	3.715	4.165
20.00	3.252	3.715	4.164
21.00	3.254	3.715	4.163
22.00	3.257	3.716	4.163
23.00	3.259	3.716	4.162
24.00	3.262	3.717	4.162
25.00	3.265	3.717	4.161
26.00	3.268	3.718	4.161
27.00	3.271	3.719	4.161
28.00	3.275	3.719	4.161
29.00	3.278	3.720	4.162
30.00	3.282	3.721	4.162
31.00	3.286	3.722	4.163
32.00	3.289	3.723	4.164
33.00	3.293	3.724	4.165
34.00	3.298	3.725	4.166
35.00	3.302	3.727	4.167
36.00	3.306	3.728	4.168
37.00	3.311	3.729	4.170
38.00	3.316	3.731	4.172
39.00	3.320	3.732	4.174
40.00	3.325	3.734	4.176

b) Vergleich mit Literaturwerten

α) Die spezifische Wärme von Kupfer

Aus den Einzelmeßwerten der spezifischen Enthalpie $h_{cu}(T)$ wird durch numerische Differentiation die spezifische Wärme $C_{cu}(T)$ bestimmt. Nach dem Differenzieren wird eine Ausgleichsgerade durch die Punktepaare $(T_j, C_{cu}(T_j))$ gelegt. Die Standardabweichung der Einzelmeßwerte von der Ausgleichsgeraden beträgt 0.17%.

In Abb.12 sind die Einzelmeßwerte der spezifischen Wärme $C_{cu}(T_j)$ von Kupfer und die Ausgleichsgerade dargestellt. Sie enthält ferner die von Bronson [4] auf 0.1% gemessene spezifische Wärme von Kupfer. Die von Bronson angegebenen Werte stimmen mit den von mir gemessenen Werten sehr gut überein. Die Mittelwerte haben einen Abstand von weniger als 0.1%. Tabelle VII vergleicht noch einmal die von mir gemessenen Werte mit denen von Bronson.

β) Die spezifische Wärme von Wasser

Bei der Bestimmung der spezifischen Enthalpie der RSA - Wasser - Gemische wurde auch eine Messung an reinem Wasser durchgeführt (siehe Seite 45). Aus deren Einzelmeßwerten wird nach dem oben beschriebenen Verfahren die spezifische Wärme $C_{H_2O}(T)$ von Wasser bestimmt, und anschließend durch die Einzelmeßwerte eine Ausgleichsparabel gelegt.

In Abb.13 sind jeder dritte Einzelmeßwert $C_{H_2O}(T_j)$ und die Ausgleichsparabel dargestellt. Sie enthält ferner die vom Comité International des Poids et Mesures [10] festgelegten Werte für Wasser.

Tabelle VIII vergleicht noch einmal die von mir gemessenen Werte mit den Literaturwerten. Man sieht, daß sie innerhalb der Fehlergrenzen (siehe Seite 68) mit den angegebenen Literaturwerten gut übereinstimmen. Die Werte weichen nicht mehr als 0.45% voneinander ab. Die für Verdampfung bzw. Kondensation anzubringenden Korrekturen sind vernachlässigbar klein ($<10^{-7}$ Joule/(Gramm · Grad)) [4,13].

Das Kalorimeter ist also auch für flüssige Proben recht gut geeignet. Ein Literaturvergleich mit schlechtleitenden pulverigen Proben steht noch aus.

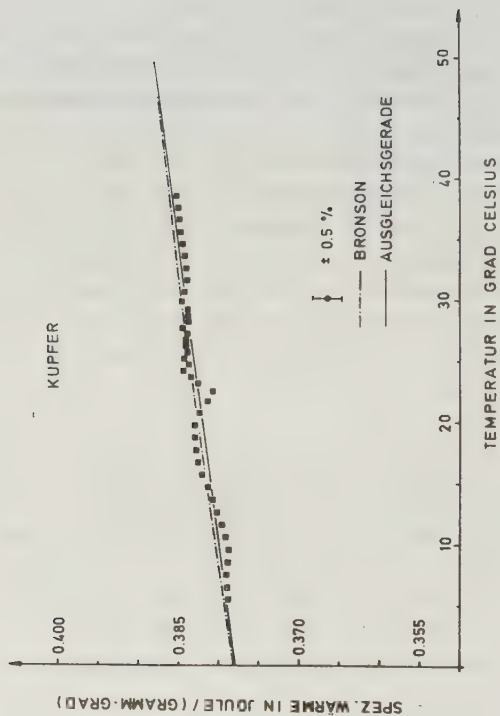


Abb. 12 Spezifische Wärme von Kupfer in Abhängigkeit von der Temperatur

Tabelle VII

Spezifische Wärme von Kupfer in Abhängigkeit von der Temperatur (Literaturvergleich)

Temperatur	spez. Wärme in Joule/(g.°C)	
	Bronson	Messung
0.00	0.3781	0.3780
1.00	0.3784	0.3782
2.00	0.3786	0.3784
3.00	0.3788	0.3786
4.00	0.3791	0.3788
5.00	0.3793	0.3790
6.00	0.3795	0.3792
7.00	0.3798	0.3794
8.00	0.3800	0.3796
9.00	0.3802	0.3798
10.00	0.3804	0.3800
11.00	0.3807	0.3802
12.00	0.3809	0.3804
13.00	0.3811	0.3806
14.00	0.3813	0.3808
15.00	0.3815	0.3810
16.00	0.3817	0.3812
17.00	0.3820	0.3814
18.00	0.3822	0.3816
19.00	0.3824	0.3818
20.00	0.3826	0.3821
21.00	0.3828	0.3823
22.00	0.3830	0.3825
23.00	0.3832	0.3827
24.00	0.3834	0.3829
25.00	0.3836	0.3831
26.00	0.3838	0.3833
27.00	0.3840	0.3835
28.00	0.3842	0.3837
29.00	0.3844	0.3839
30.00	0.3846	0.3841
31.00	0.3848	0.3843
32.00	0.3850	0.3845
33.00	0.3852	0.3847
34.00	0.3853	0.3849
35.00	0.3855	0.3851
36.00	0.3857	0.3853
37.00	0.3859	0.3855
38.00	0.3861	0.3857
39.00	0.3863	0.3859
40.00	0.3864	0.3861

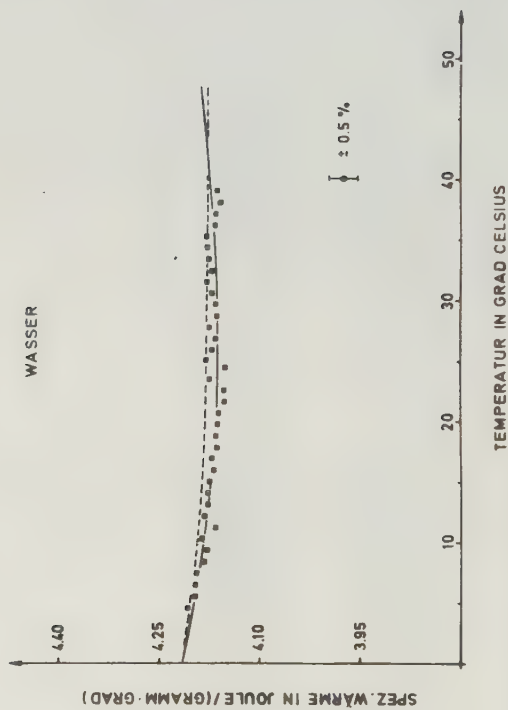


Abb. 13 Spezifische Wärme von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur

Tabelle VIII

Spezifische Wärme von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur (Literaturvergleich)

Temperatur in °C	spez. Wärme in Joule/(g °C)	
	Literatur [10]	Messung
0.00	4.2174	4.2158
1.00	4.2138	4.2118
2.00	4.2104	4.2079
3.00	4.2074	4.2041
4.00	4.2045	4.2006
5.00	4.2019	4.1972
6.00	4.1996	4.1939
7.00	4.1974	4.1908
8.00	4.1954	4.1879
9.00	4.1936	4.1851
10.00	4.1919	4.1824
11.00	4.1904	4.1800
12.00	4.1890	4.1776
13.00	4.1877	4.1755
14.00	4.1866	4.1735
15.00	4.1855	4.1716
16.00	4.1846	4.1699
17.00	4.1837	4.1684
18.00	4.1829	4.1670
19.00	4.1822	4.1658
20.00	4.1816	4.1647
21.00	4.1810	4.1638
22.00	4.1805	4.1631
23.00	4.1801	4.1625
24.00	4.1797	4.1620
25.00	4.1793	4.1617
26.00	4.1790	4.1616
27.00	4.1787	4.1616
28.00	4.1785	4.1618
29.00	4.1783	4.1622
30.00	4.1782	4.1627
31.00	4.1781	4.1633
32.00	4.1780	4.1641
33.00	4.1780	4.1651
34.00	4.1779	4.1662
35.00	4.1779	4.1675
36.00	4.1780	4.1689
37.00	4.1780	4.1705
38.00	4.1781	4.1723
39.00	4.1782	4.1742
40.00	4.1783	4.1762

3) Die partiellen spezifischen Wärmen der RSA - Wasser - Gemische

a) Beziehungen zwischen der spezifischen Wärme C_p^M des Gemisches und den partiellen spezifischen Wärmen der beiden Komponenten

Nach der Theorie der binären Mischungen [6, 7] können die partiellen spezifischen Wärmen $\bar{C}_{RSA}$ bzw. $\bar{C}_{H_2O}$ der Komponenten RSA bzw. Wasser aus den spezifischen Wärmen C_p^M der Gemische berechnet werden.

Besteht die Mischung aus n_{RSA} Gramm RSA und aus n_{H_2O} Gramm Wasser, dann ist die partielle spezifische Wärme $\bar{C}_{RSA}$ der Komponente RSA definiert als die partielle Ableitung der Wärmekapazität C^M der Mischung nach der Masse

$$(29) \quad \bar{C}_{RSA} = \frac{\partial C^M}{\partial n_{RSA}} .$$

Die partielle spezifische Wärme $\bar{C}_{H_2O}$ des Wassers ist definiert als die partielle Ableitung der Wärmekapazität C^M der Mischung nach der Masse n_{H_2O}

$$(30) \quad \bar{C}_{H_2O} = \frac{\partial C^M}{\partial n_{H_2O}} .$$

Nun hat die Wärmekapazität C^M der Mischung als extensive Funktion die Eigenschaft [6, 7]

$$(31) \quad C^M = \bar{C}_{RSA} \cdot n_{RSA} + \bar{C}_{H_2O} \cdot n_{H_2O} ,$$

während die partiellen Größen die Eigenschaft

$$(32) \quad d\bar{C}_{RSA} \cdot n_{RSA} + d\bar{C}_{H_2O} \cdot n_{H_2O} = 0$$

haben. Dividiert man beide Gleichungen (31) bzw. (32) durch die Gesamtmasse $n_{\text{RSA}} + n_{\text{H}_2\text{O}}$ und setzt für die Brüche

$$(33) \quad X = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{RSA}} + n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$(34) \quad (1-X) = \frac{n_{\text{RSA}}}{n_{\text{RSA}} + n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

dann folgt aus Gl.(31) für die spezifische Wärme c_p^M der Mischung

$$(35) \quad c_p^M = \bar{c}_{\text{RSA}} (1-X) + \bar{c}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot X .$$

Für die Eigenschaft der partiellen Größen ergibt sich

$$(36) \quad (1-X) d\bar{c}_{\text{RSA}} + X d\bar{c}_{\text{H}_2\text{O}} = 0 .$$

Wird jetzt Gl.(35) nach x abgeleitet

$$(37) \quad \frac{dc_p^M}{dx} = -\bar{c}_{\text{RSA}} + (1-X) \frac{d\bar{c}_{\text{RSA}}}{dx} + \bar{c}_{\text{H}_2\text{O}} + X \frac{d\bar{c}_{\text{H}_2\text{O}}}{dx}$$

so folgt unter Berücksichtigung von Gl.(36)

$$(38) \quad \frac{dc_p^M}{dx} = \bar{c}_{\text{H}_2\text{O}} - \bar{c}_{\text{RSA}}$$

Aus den beiden Gleichungen (35) und (38) können die gesuchten partiellen spezifischen Wärmen $\bar{c}_{\text{RSA}}$ bzw. $\bar{c}_{\text{H}_2\text{O}}$ berechnet werden

$$(39) \quad \bar{c}_{\text{RSA}} = c_p^M - X \frac{dc_p^M}{dx}$$

$$(40) \quad \bar{c}_{\text{H}_2\text{O}} = c_p^M + (1-X) \frac{dc_p^M}{dx}$$

Die Gleichungen (39) und (40) haben eine einfache geometrische Bedeutung (siehe Abb.14).

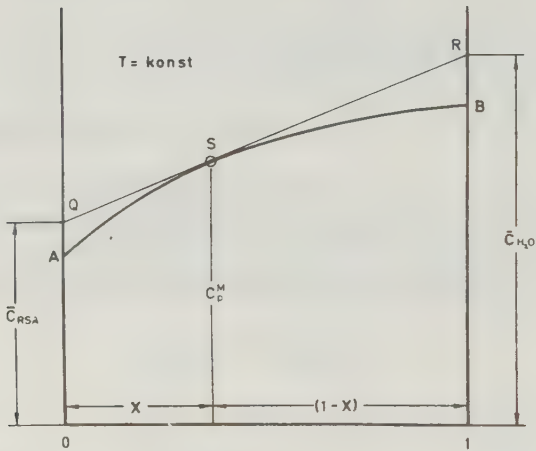


Abb.14 Die Beziehung zwischen den partiellen spezifischen Wärmen $\bar{c}_{RSA}$ bzw. $\bar{c}_{H_2O}$ und der spezifischen Wärme c_p^m des Gemisches bei einer festen Temperatur T .
 x = Anteil des Wassers pro Gramm Gemisch.

Auf der Abszisse ist der Anteil x des Wassers im Gemisch aufgetragen. $x = 0$ bedeutet, daß die Mischung kein Wasser enthält, also nur aus trockenem Rinderserumalbumin besteht. $x = 1$ bedeutet reines Wasser. Die Kurve ASB sei die gemessene spezifische Wärme C_P^M der Mischung bei konstanter Temperatur T und S sei ein Punkt auf der Kurve. Die Tangente in S schneidet links die Ordinate in Q und rechts die Ordinate über 1 in R .

Der Ordinatenabschnitt OQ ist dann nach Gl.(39) gleich der partiellen spezifischen Wärme $\bar{C}_{PRA}$ des Rinderserumalbumins, und die Strecke $O'R$ ist nach Gl.(40) gleich der partiellen spezifischen Wärme $\bar{C}_{H_2O}$ des Wassers.

b) Die partiellen spezifischen Wärmen der Komponenten Wasser und Rinderserumalbumin

Abb.15 zeigt die gemessenen spezifischen Wärmen c_p^M der Gemische in Abhängigkeit vom Wasseranteil x bei 25 °C. Diese Messungen sollten die Leistungsfähigkeit und die Anwendungsmöglichkeiten des Kalorimeters demonstrieren, deshalb wurden nur an sieben Proben Messungen durchgeführt. Allgemeine Schlüsse über das kalorische Verhalten der RSA - Wasser - Mischungen sollen daher nur unter bestimmten Annahmen gezogen werden.

H. Bull und K. Breese [2] haben die Enthalpiedifferenz von Ovalbumin - Wasser - Gemischen in Abhängigkeit vom Wasseranteil zwischen -3 °C und 25.5 °C gemessen und daraus eine mittlere spezifische Wärme des Gemisches in der Mitte des Temperaturintervalls, bei etwa 11 °C, ermittelt. Danach lassen sich die spezifischen Wärmen der Ovalbumin - Wasser - Mischungen in Abhängigkeit vom Wasseranteil durch zwei Geraden unterschiedlicher Steigung annähern. Daher lag es nahe, die auf 0.5% genauen Einzelmeßwerte der spezifischen Wärmen der RSA - Wasser - Mischungen ebenfalls durch zwei Geraden unterschiedlicher Steigung anzunähern (siehe Abb.15).

Die Geraden schneiden sich in einem Punkt, dessen x-Koordinate mit P bezeichnet wird. Bei 25 °C liegt P bei 0.25 Gramm Wasser/Gramm Mischung. Die RSA - Wasser - Gemische werden definitionsgemäß in zwei Gruppen zerlegt: in Mischungen, die einen kleineren Anteil Wasser als P haben (Gruppe I) und in Mischungen, deren Wasseranteil größer als P ist (Gruppe II).

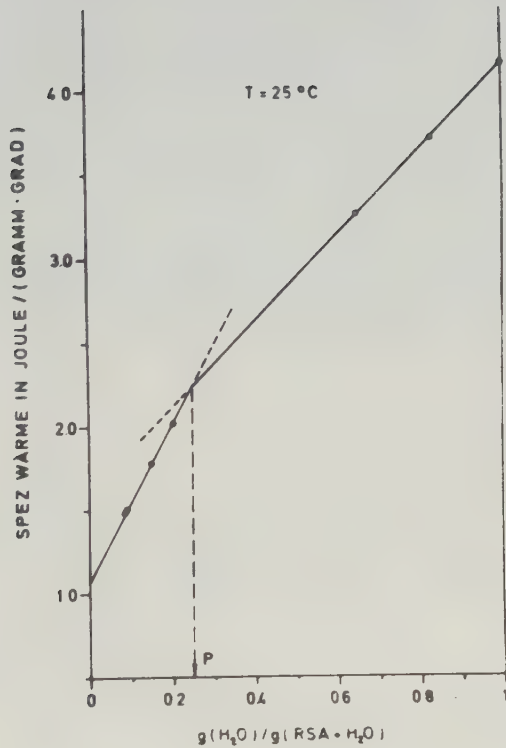


Abb.15 Spezifische Wärmen von RSA - Wasser - Mischungen in Abhängigkeit vom Wasseranteil x bei einer Temperatur von 25 °C. x in Gramm Wasser pro Gramm Mischung.

Nimmt man ferner an, daß die Gerade der Gruppe I nach links zur reinen Komponente Rinderserumalbumin extrapoliert werden darf, wie dies bei den Ovalbumin - Wasser - Gemischen der Fall ist, so läßt sich folgendes über das kalorische Verhalten der RSA - Wasser - Gemische sagen:

Innerhalb der Gruppen sind die partiellen spezifischen Wärmen der beiden Komponenten unabhängig von der Zusammensetzung des Gemisches, da innerhalb der Gruppen jeweils alle Tangenten zusammenfallen. Ferner ist in beiden Gruppen abwechselnd die partielle spezifische Wärme einer Komponente gleich der spezifischen Wärme der reinen Komponente, da die Tangenten mit der Geraden selbst zusammenfallen.

Für Mischungen der Gruppe I, also für Mischungen, die wenig Wasser enthalten, ist die partielle spezifische Wärme des Rinderserumalbumins gleich der spezifischen Wärme des reinen Rinderserumalbumins. Ihr Wert beträgt $1.073 \text{ Joule}/(\text{Gramm} \cdot \text{Grad})$. Die partielle spezifische Wärme des Wassers ist nach der Tangentenkonstruktion (siehe Seite 58) dagegen größer als die spezifische Wärme von reinem Wasser. Ihr Wert beträgt $5.734 \text{ Joule}/(\text{Gramm} \cdot \text{Grad})$, während die spezifische Wärme von Wasser bei $4.160 \text{ Joule}/(\text{Gramm} \cdot \text{Grad})$ liegt.

Bringt man also in Mischungen der Gruppe I zusätzlich Rinderserumalbumin, so ist zu dessen Erwärmung genau soviel Energie erforderlich wie zur Erwärmung von reinem Rinderserumalbumin. Bringt man hingegen Wasser in diese Mischungen, so ist zu dessen Erwärmung $1.574 \text{ Joule}/(\text{Gramm} \cdot \text{Grad})$ mehr Energie nötig als zur Erwärmung von reinem Wasser. Die kalorischen Eigenschaften des zusätzlich in die Mischung gebrachten Wassers haben sich verändert.

Die Gruppe II der RSA - Wasser - Gemische, die auch die verdünnten Lösungen einschließt, verhält sich anders. Hier ist die partielle spezifische Wärme des Rinderserumalbumins größer als dessen spezifische Wärme. Sie beträgt $1.605 \text{ Joule}/(\text{Gramm} \cdot \text{Grad})$, während die spezifische Wärme $1.073 \text{ Joule}/(\text{Gramm} \cdot \text{Grad})$ beträgt. Die partielle spezifische Wärme des Wassers ist gleich der spezifischen Wärme des Wassers. Bringt man also in solche Mischungen zusätzlich Wasser, so ist zu dessen Erwärmung genau soviel Energie nötig wie zur Erwärmung von reinem Wasser. Bringt man hingegen Rinderserumalbumin in diese Lösungen, so ist zu dessen Erwärmung um $0.533 \text{ Joule}/(\text{Gramm} \cdot \text{Grad})$ mehr Energie erforderlich als zur Erwärmung von reinem Rinderserumalbumin.

Aus dem bisher Gesagten ergibt sich die Bedeutung des Punktes P. Bei Mischungen, die weniger als P Anteile Wasser haben, wird zusätzlich in die Mischung gebrachtes Wasser kalorisch verändert. Bei Mischungen, die mehr Wasseranteile als P haben, wird zusätzlich in die Mischung gebrachtes Wasser kalorisch nicht mehr verändert. Es vermehrt lediglich den Lösungsraum. P gibt also den Anteil des Wassers an, der vom Rinderserumalbumin kalorisch verändert wird.

- c) Die partiellen spezifischen Wärmen der beiden Komponenten in RSA - Wasser - Gemischen in Abhängigkeit von der Temperatur

Der in Abb.15 gezeigte Zusammenhang zwischen der spezifischen Wärme C_p^M des Gemisches und den partiellen Größen $\bar{C}_{RSA}$ bzw. $\bar{C}_{H_2O}$ gilt für die konstant gehaltene Temperatur von 25 °C. Wiederholt man das Verfahren für alle Temperaturen im Temperaturbereich zwischen 0 °C und 40 °C, so können sowohl die partiellen spezifischen Wärmen $\bar{C}_{RSA}(T)$ bzw. $\bar{C}_{H_2O}(T)$ als auch der Anteil des kalorisch veränderten Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur T angegeben werden.

Tabelle VI (siehe Seite 48) enthält die spezifischen Wärmen $C_p^M(T, x)$ der Gemische sowohl in Abhängigkeit vom Wasseranteil x als auch in Abhängigkeit von der Temperatur T. Daraus werden die partiellen spezifischen Wärmen $\bar{C}_{RSA}(T)$ bzw. $\bar{C}_{H_2O}(T)$ in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet (siehe Tabelle IX). Die Werte zwischen 0 °C und etwa 5 °C sind extrapoliert.

In der Gruppe I sind die partiellen spezifischen Wärmen $\bar{C}_{RSA}(T)$ des Rinderserumalbumins gleich der spezifischen Wärme der reinen Komponente. Die partielle spezifische Wärme des Wassers hingegen ist größer als die spezifische Wärme des Wassers. Sie nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei 5 °C beträgt $\bar{C}_{H_2O} = 4.962$ Joule/(Gramm · Grad) und steigt auf 6.492 Joule/(Gramm · Grad) bei 40 °C an.

In der Gruppe II ist die partielle spezifische Wärme $\bar{C}_{H_2O}(T)$ gleich der spezifischen Wärme des Wassers. Die partielle spezifische Wärme $\bar{C}_{RSA}(T)$ jedoch ist größer als die spezifische Wärme der reinen Komponente. Sie steigt mit zunehmender Temperatur langsam an. Bei 5 °C ist $\bar{C}_{RSA} = 1.445$ Joule/(Gramm · Grad) und bei 40 °C ist $\bar{C}_{RSA}$ auf 1.744 Joule/(Gramm · Grad) angewachsen.

Tabelle IX

Die partiellen spezifischen Wärmen der Komponenten Wasser und Rinderserumalbumin im Temperaturbereich von 0 °C bis 40 °C

Temp	Gruppe I $0 \leq x < P$		P	Gruppe II $P \leq x \leq 1$	
in °C	$\bar{c}_{RSA} \text{ in J/(g}^\circ\text{C)}$	$\bar{c}_{H_2O} \text{ in J/(g}^\circ\text{C)}$	$w_0(\text{H}_2\text{O})/\text{g(RSA)}$	$\bar{c}_{RSA} \text{ in J/(g}^\circ\text{C)}$	$\bar{c}_{H_2O} \text{ in J/(g}^\circ\text{C)}$
0	1.011	4.812	0.66	1.409	4.212
1	1.014	4.840	0.63	1.416	4.208
2	1.018	4.870	0.60	1.423	4.205
3	1.021	4.900	0.58	1.430	4.201
4	1.025	4.930	0.56	1.437	4.198
5	1.028	4.962	0.54	1.445	4.195
6	1.031	4.994	0.52	1.452	4.192
7	1.034	5.027	0.50	1.459	4.189
8	1.037	5.060	0.49	1.467	4.186
9	1.040	5.094	0.47	1.474	4.184
10	1.043	5.129	0.46	1.482	4.181
11	1.045	5.165	0.45	1.490	4.179
12	1.048	5.201	0.43	1.498	4.177
13	1.050	5.238	0.42	1.505	4.175
14	1.053	5.276	0.41	1.513	4.173
15	1.055	5.314	0.40	1.521	4.171
16	1.057	5.353	0.39	1.529	4.169
17	1.059	5.392	0.39	1.537	4.167
18	1.061	5.433	0.38	1.546	4.166
19	1.063	5.474	0.37	1.554	4.165
20	1.065	5.515	0.36	1.562	4.163
21	1.066	5.558	0.36	1.571	4.162
22	1.068	5.601	0.35	1.579	4.161
23	1.069	5.644	0.34	1.588	4.161
24	1.071	5.689	0.34	1.596	4.160
25	1.072	5.734	0.33	1.605	4.159
26	1.073	5.780	0.33	1.613	4.159
27	1.074	5.826	0.32	1.622	4.159
28	1.075	5.873	0.32	1.631	4.159
29	1.076	5.921	0.31	1.640	4.158
30	1.077	5.969	0.31	1.649	4.159
31	1.078	6.018	0.31	1.658	4.159
32	1.078	6.068	0.30	1.667	4.159
33	1.079	6.119	0.30	1.677	4.160
34	1.079	6.170	0.30	1.686	4.160
35	1.080	6.222	0.29	1.695	4.161
36	1.080	6.274	0.29	1.705	4.162
37	1.080	6.328	0.29	1.714	4.163
38	1.080	6.382	0.29	1.724	4.164
39	1.080	6.436	0.28	1.733	4.165
40	1.080	6.491	0.28	1.743	4.167

Tabelle IX enthält auch die Temperaturabhängigkeit des Schnittpunktes P der Geradenpaare, also den Anteil des kalorisch veränderten Wassers.

Abb.16 zeigt noch einmal graphisch den Anteil des kalorisch veränderten Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Anteil des kalorisch veränderten Wassers fällt mit zunehmender Temperatur ab. Bei 0 °C sind 0.66 Gramm Wasser pro Gramm Rinderserumalbumin kalorisch verändert (extrapolierter Wert). Bei 25 °C sind 0.34 Gramm Wasser und bei 40 °C sind 0.29 Gramm Wasser pro Gramm Rinderserumalbumin kalorisch verändert.

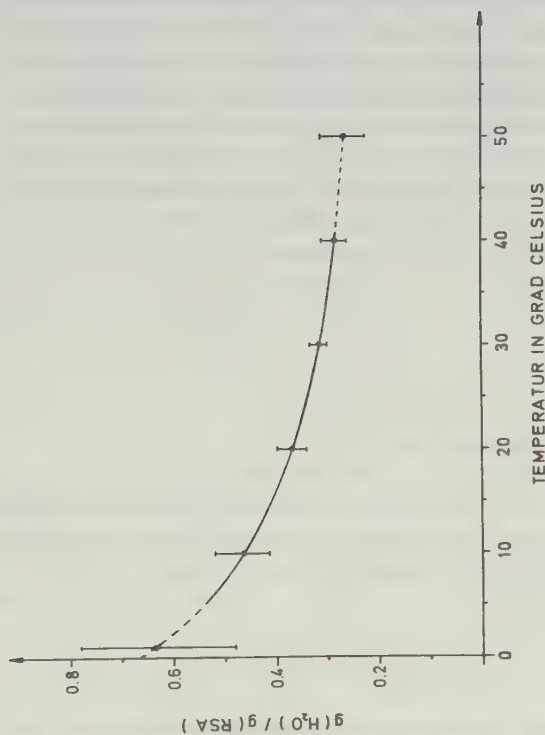


Abb.16 Anteil des kalorisch veränderten Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur. Auf der Ordinate ist das kalorisch veränderte Wasser in Gramm pro Gramm RSA aufgetragen.

IV FEHLERABSCHÄTZUNG

Die partiellen spezifischen Wärmen $\bar{C}_{\text{RSA}}$ bzw. $\bar{C}_{\text{H}_2\text{O}}$ und die Temperaturabhängigkeit des kalorisch veränderten wassers lassen sich nur dann sicher angeben, wenn die spezifischen Wärmen $C_p(T, x)$ der Mischungen mit einer hohen Genauigkeit gemessen werden können. Dies ist der Fall. Der relative Fehler $\delta C_p / C_p$ in der spezifischen Wärme C_p der Mischung ist kleiner als 0.5%, wie die folgende Fehleranalyse zeigt.

Der Fehler δC_p in der spezifischen Wärme C_p setzt sich additiv aus einem systematischen Fehler δC_p^{synt} und einem statistischen Fehler δC_p^{stat} zusammen.

$$(41) \quad \delta C_p = \delta C_p^{\text{synt}} + \delta C_p^{\text{stat}} .$$

1) Der systematische Fehler δC_p^{synt}

Nach Gl.(27) ist die spezifische Wärme C_p gleich der Differenz aus der Gesamtwärmekapazität $W = \Delta H / \Delta T$ und der Wärmekapazität $W_{\text{PH}} = \Delta H_{\text{PH}} / \Delta T$ der Probenhalterung dividiert durch die Masse m der Probe

$$(42) \quad C_p = \frac{1}{m} (W - W_{\text{PH}}) .$$

Dann folgt für den relativen systematischen Fehler in der spezifischen Wärme

$$(43) \quad \frac{\delta C_p^{\text{synt}}}{C_p} = \frac{\delta W^{\text{synt}}}{W - W_{\text{PH}}} - \frac{\delta W_{\text{PH}}^{\text{synt}}}{W - W_{\text{PH}}} .$$

In Gl.(43) ist δW^{syt} der systematische Fehler in der Gesamtwärmekapazität W und δW_{PH}^{syt} der systematische Fehler in der Leerkapazität W_{PH} .

Wird die leere Probenhalterung mit der gleichen Geschwindigkeit aufgeheizt wie die volle Probenhalterung, dann heben sich die systematischen Fehler teilweise auf. Die Form der Regelschwingungen sieht dann nämlich in beiden Fällen etwa gleich aus, so daß auch in beiden Fällen der gleiche systematische Fehler im Temperaturanstieg $(T_{i+1} - T_i)$ auftritt (siehe Seite 25). Aus einem systematischen Fehler im Temperaturanstieg $(T_{i+1} - T_i)$ von 0.1% (siehe Seite 25) folgt für die systematischen Fehler in den Wärmekapazitäten:

$$\delta W^{syt} = 10^{-3} W$$

und

$$\delta W_{PH}^{syt} = 10^{-3} W_{PH}.$$

Nach Gl.(43) ergibt sich für den relativen systematischen Fehler in der spezifischen Wärme

$$\begin{aligned} \frac{\delta c_p^{syt}}{c_p} &= \frac{10^{-3} W}{W - W_{PH}} - \frac{10^{-3} W_{PH}}{W - W_{PH}} \\ &= 0.1 \% . \end{aligned} \quad (44)$$

U n t e r s c h e i d e n sich aber die Aufheizgeschwindigkeiten zwischen der vollen und der leeren Probenhalterung, so wird der systematische Fehler δc_p^{syt} wegen des ungünstigen Wärmekapazitätsverhältnisses zwischen der vollen und der leeren Probenhalterung größer.

Nimmt man an, daß die volle Probenhalterung um 10% schneller aufgeheizt wird als die leere Probenhalterung und, daß bei der Bestimmung der Leerkapazität W_{PH} kein systematischer Fehler auftritt, so folgt aus Gl.(43)

$$(45) \quad \frac{S_{cp}^{syst}}{C_p} = \frac{SW}{W - W_{PH}} .$$

Für einen systematischen Fehler im Temperaturanstieg von 0.1% folgt ein systematischer Fehler in der Gesamtwärmekapazität $SW = 10^{-3} W$.

Für pulvrige Proben erhält man aus den Werten

$$W = 9.0 \text{ Joule / Grad und } W_{PH} = 6.8 \text{ Joule / Grad}$$

$$\frac{S_{cp}^{syst}}{C_p} = 0.4 \% .$$

Für flüssige Proben erhält man aus den Werten

$$W = 12.0 \text{ Joule / Grad und } W_{PH} = 6.8 \text{ Joule / Grad}$$

$$\frac{S_{cp}^{syst}}{C_p} = 0.2 \% .$$

2) Der statistische Fehler δc_p^{stat}

Der statistische Fehler δc_p^{stat} in der spezifischen Wärme c_p der Mischung wird nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz nach Gl.(42) berechnet (Mit δW bzw. δW_{PH} wird der statistische Fehler in W bzw. W_{PH} bezeichnet)

$$(46) \quad \frac{\delta c_p^{\text{stat}}}{c_p} = \pm \sqrt{\left(\frac{\delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\delta W}{W - W_{PH}}\right)^2 + \left(\frac{\delta W_{PH}}{W - W_{PH}}\right)^2}$$

Die Wärmekapazitätsmessungen W bzw. W_{PH} zeigen prinzipiell das gleiche Verhalten. Der Fehler $\delta W / (W - W_{PH})$ und der Fehler $\delta W_{PH} / (W - W_{PH})$ sind deshalb etwa gleich groß, so daß aus Gl.(46) folgt

$$(47) \quad \frac{\delta c_p^{\text{stat}}}{c_p} = \pm \sqrt{\left(\frac{\delta m}{m}\right)^2 + 2 \left(\frac{\delta W}{W - W_{PH}}\right)^2}$$

Die Wärmekapazitäten werden durch numerische Differentiation aus jeweils 10 Punktepaaren gewonnen (siehe Seite 46). Ist $\delta \Delta H$ der Fehler in der Enthalpiedifferenz zwischen dem i -ten und dem $(i+10)$ -ten Meßpunkt und $\delta \Delta T$ die Unschärfe mit der das entsprechende Temperaturintervall $\Delta T = (T_{i+10} - T_i)$ bestimmt werden kann, so erhält man für den relativen Fehler $\delta W / W$ in der Wärmekapazität W nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$(48) \quad \frac{\delta W}{W} = \pm \sqrt{\left(\frac{\delta \Delta H}{\Delta H}\right)^2 + \left(\frac{\delta \Delta T}{\Delta T}\right)^2}$$

Tabelle X bringt eine Zusammenfassung aller Fehler, die bei der Wärmekapazitätsmessung auftreten können:

Tabelle X

Zusammenfassung aller auftretenden Fehler

$\delta \Delta T / \Delta T$	setzt sich zusammen aus:	
	Veränderung des Temperaturprofils im adiabatischen Mantel	0.05%
	elektrischer Nullpunkt	0.02%
	Apparatekonstante des Quarzthermometers	0.02%
$\delta \Delta H / \Delta H$	setzt sich zusammen aus:	
	Wärmestrom zwischen adiabatischem Mantel und Probenhalterung	0.01%
	elektrische Leistung	0.002%
	Zeitmessung	0.003%
statistischer Gesamtfehler $\delta W / W$		0.06%

Der größte Fehler, der bei der Messung der Wärmekapazität auftritt, entsteht durch zu große Abweichungen der Schutzmanteltemperatur vom Sollwert. Weicht die Schutzmanteltemperatur zu stark vom Sollwert ab, wird das Temperaturprofil im adiabatischen Mantel verändert. Dies kann den Temperaturanstieg ΔT um 0.05% verfälschen (siehe Seite 29).

Nach dem Einstellen des elektrischen Nullpunktes zeigt der adiabatische Mantel noch eine Drift von maximal $10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C/h}$ (siehe Seite 49). Bei einer Aufheizgeschwindigkeit von weniger als $2 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C/sec}$ ($6 \text{ }^{\circ}\text{C/h}$) führt das zu einem weiteren Fehler im Temperaturanstieg von 0.02%. Das sich über 10 Meßpunkte erstreckende Temperaturintervall beträgt etwa $2 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Es kann vom Quarzthermometer mit einer Genauigkeit von etwa $3 \cdot 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}$ gemessen werden, was einem weiteren Fehler von 0.02% entspricht.

Bei der Enthalpiemessung verursacht der Wärmestrom zwischen dem adiabatischen Mantel und der Probenhalterung einen Fehler von 0.01% (siehe Seite 23). Ferner ist die sich über 10 Meßpunkte erstreckende Enthalpiedifferenz ΔH gleich der zugeführten elektrischen Energie $L_d \cdot 10 \cdot \Delta t$, so daß zum Gesamtfehler in der Enthalpiemessung der Fehler δL_d in der elektrischen Leistung und der Fehler $\delta \Delta t$ im Zeitintervall hinzukommen. Eine Einzelmessung der elektrischen Leistung erfolgt mit einer Genauigkeit von 0.02%. Durch die Ausgleichsgerade über 10 Meßpunkte reduziert sich der relative Fehler $\delta L_d / L_d$ etwa um 1/10 auf 0.002%. Der relative Fehler $\delta \Delta t / \Delta t$ im Zeitintervall beträgt 0.003% (siehe Seite 29). Die Fehler $\delta L_d / L_d$ und $\delta \Delta t / \Delta t$ werden deshalb vernachlässigt.

Alle Fehler zusammengekommen ergeben, daß die Wärmekapazität w mit einem relativen Fehler von 0.06% behaftet ist.

Nach Gl.(43) kann jetzt der relative statistische Fehler $\delta c_p / c_p^{\text{stat}}$ in der spezifischen Wärme für pulvrige und flüssige Proben abgeschätzt werden.

Für pulvrige Proben erhält man aus den Werten

$$\begin{aligned} m &= 1.2 \text{ Gramm} & \delta m &= 0.0002 \text{ Gramm} \\ W &= 9.0 \text{ Joule/Grad} & \delta W / W &= 0.06\% \\ W_{\text{PH}} &= 6.8 \text{ Joule/Grad} \end{aligned}$$

für

$$\frac{\delta c_p^{\text{stat}}}{c_p} = \sqrt{(2 \cdot 10^{-4})^2 + 2 \left(\frac{6 \cdot 10^{-4} \cdot 9.0}{2.2} \right)^2} = 0.35 \%$$

Für flüssige Proben erhält man aus den Werten

$$\begin{aligned} m &= 1.4 \text{ Gramm} & \delta m &= 0.0002 \text{ Gramm} \\ W &= 12.0 \text{ Joule/Grad} & \delta W / W &= 0.006\% \\ W_{\text{PH}} &= 6.8 \text{ Joule/Grad} \end{aligned}$$

für

$$\frac{\delta c_p^{\text{stat}}}{c_p} = \sqrt{(1 \cdot 10^{-4})^2 + 2 \left(\frac{6 \cdot 10^{-4} \cdot 12.0}{6.8} \right)^2} = 0.15 \%$$

V DISKUSSION

Es war das Ziel der Arbeit, ein Kalorimeter zu bauen, mit dem die spezifischen Wärmen kleiner Proben (ca. 1 cm^3) mit einer hohen Genauigkeit (unter 0.5%) bestimmt werden können. Das Kalorimeter soll von einer Person bedient werden, die Proben sollen sich leicht ein- und ausbauen lassen und die Untersuchungen sollen innerhalb einer vernünftigen Zeit durchführbar sein. Dieses Ziel konnte durch eine Weiterentwicklung des in meiner Diplomarbeit beschriebenen Kalorimeters erreicht werden [11].

1) Diskussion der Methode

Der Temperaturanstieg der Probe wird nicht in der Probenhalterung, sondern im adiabatischen Mantel gemessen. Die Bedingungen der schon seit langem bekannten Methode [15] wurden für dieses Kalorimeter angegeben. So soll der Nettowärmestrom zwischen der Probenhalterung und dem adiabatischen Mantel im zeitlichen Mittel Null sein. Während des Aufheizens muß zwischen dem adiabatischen Mantel und der Umgebung ein konstanter Temperaturgradient herrschen, damit sich das Temperaturprofil über den gesamten Querschnitt des adiabatischen Mantels um den gleichen Betrag - nämlich um den Temperaturanstieg der Probe - zu höheren Werten hin verschiebt (siehe Seite 27). Ferner ist die Periode der Regelschwingungen des adiabatischen Mantels klein zu halten im Verhältnis zur Relaxationszeit von Probe und Probenhalterung (siehe Seite 23).

Für das Ziel der Arbeit war diese Methode entscheidend:

α) Die Probengröße kann unabhängig von der Größe des Temperaturfühlers gewählt werden, denn die Temperatur der Probenhalterung wird nur noch durch die sehr viel kleineren Thermoelemente kontrolliert (siehe Seite 14). Die Proben volumina werden nach unten nur durch die Güte der Temperaturregelung des adiabatischen Mantels begrenzt. Je kleiner nämlich die Proben werden, desto kleiner muß auch der ausgetauschte Wärmestrom zwischen der Probenhalterung und dem adiabatischen Mantel sein.

Eine genaue Temperaturmessung erfordert einen großen Temperaturmeßfühler. Dafür ist im adiabatischen Mantel Platz vorhanden. Ferner läßt sich die Erwärmung der Zuleitungen des Temperaturmeßfühlers im adiabatischen Mantel leichter erreichen. Die Genauigkeit der Temperaturmessung hängt dann nur noch ab von der Temperaturregelung des adiabatischen Mantels.

Die Temperaturregelung des adiabatischen Mantels wurde gegenüber meiner Diplomarbeit weiter verbessert. Deshalb konnten die Probenvolumina um den Faktor 10 auf etwa 1cm^3 reduziert werden. Sie sind jetzt genauso groß wie der Temperaturmeßfühler selbst.

β) Es ist möglich, das Quarzthermometer der Fa. Hewlett and Packard einzusetzen. Dieses Thermometer hat eine hohe Empfindlichkeit von $3 \cdot 10^{-4}^\circ\text{C}$. Die Temperaturmessung erfolgt automatisch, von einer Quarzuhr getriggert, zu einer definierten Zeit. Die Meßwerte werden ausgedruckt.

γ) Für den Aufbau der Probenhalterung erreicht man von Anfang an ein hohes Maß an Symmetrie. Dies führt zu einer Reduzierung der unerwünschten Temperaturgradienten in der Oberfläche der Probenhalterung. Die Proben können als kompakte zylindrische

Kapseln in der Mitte der Probenhalterung - in der sich sonst der Temperaturmeßfühler befindet - untergebracht werden (siehe Seite 11). Sie lassen sich daher leicht einsetzen oder entfernen. Die Probenheizung befindet sich ebenfalls in der M i t t e der Probenhalterung (siehe Seite 11). Dies führt zu einer weiteren Reduzierung der Temperaturgradienten in der O b e r f ä c h e der Probenhalterung. Für die Thermoelemente an der Oberfläche der Probenhalterung ist dies wichtig, da eine Heizwicklung auf der Oberfläche der Probenhalterung die Thermoelemente überhitzt, so daß sie eine zu hohe Oberflächentemperatur anzeigen (siehe Seite 20). Ganz jedoch lassen sich Temperaturgradienten beim Aufheizen nicht vermeiden. So bilden sich konstante Temperaturgradienten sowohl in der Oberfläche der Probenhalterung als auch in der Innenfläche des adiabatischen Mantels aus. Ein schwer abzuschätzender Wärmestrom zwischen dem adiabatischen Mantel und der Probenhalterung ist die Folge.

Die Enthalpie der Probe ergibt sich jedoch nach Gl.(12) aus der Differenz zwischen der Enthalpie der vollen und der leeren Probenhalterung. Achtet man also darauf, daß sich in der vollen Probenhalterung dieselben Oberflächentemperaturgradienten ausbilden wie in der leeren und daß die Oberflächentemperaturgradienten in erster Näherung proportional der Aufheizgeschwindigkeit sind, so ist der Wärmestrom auch in beiden Fällen gleich groß, so daß er bei der Differenzbildung nach Gl.(12) herausfällt.

Dies ist gerade bei dem von E.D. West und D.C. Ginnings [46] beschriebenen Kalorimeter überzeugend gelöst. Deshalb diente mir dieses Kalorimeter als Vorbild. Mit diesem Kalorimeter haben die Autoren die spezifische Wärme von Aluminiumoxyd mit einer hohen Genauigkeit von 0.1% bestimmt. Diese Werte werden heute vom National Bureau of Standards als Kalibrierungswerte benutzt.

Die Wärme, die in der Mitte der Probenhalterung von der Probenheizung erzeugt wird, gelangt sowohl bei der vollen als auch bei der leeren Probenhalterung nur über einen Kupferring an deren Oberfläche. Die Oberflächentemperaturverteilung wird daher von einem unterschiedlichen Inhalt der Probenhalterung oder von einem unterschiedlichen Wärmekontakt der Probenkapseln mit der Probenhalterung kaum beeinflusst.

Auch der kontinuierliche Betrieb des Kalorimeters bringt Vorteile:

So ist es nicht nötig, auf den Temperatúrausgleich in der Probe (und in der Probenhalterung) zu warten. Proben mit einer schlechten Wärmeleitfähigkeit, wie dies i.a. bei biochemischen Substanzen der Fall ist, können deshalb mit diesem Kalorimeter schneller und bequemer untersucht werden. Für das hier durchfahrenen Temperaturintervall von 5°C bis 40°C sind etwa sechs Stunden erforderlich. Dabei ergeben sich nach dem auf Seite 46 beschriebenen Verfahren für den betrachteten Temperaturbereich etwa hundert Meßwerte.

Hingegen kostet ein impulsartiger Betrieb des Kalorimeters nicht nur erheblich mehr Zeit, sondern es müssen auch an die Regelung des adiabatischen Mantels höhere Anforderungen gestellt werden. Ferner entstehen Fehler durch die Verletzung der Adiabasiebedingung beim Ein- und Ausschalten der Probenheizung. Sie müssen durch Auswerten der Temperaturdifferenzen korrigiert werden [3]. Diese Korrektur ist beim kontinuierlichen Betrieb nicht nötig. Für die Regelung des adiabatischen Mantels genügt ein Dreipunktregler, der nur einmal am Anfang des Versuchs von Hand eingestellt werden muß. Zur Bedienung des Kalorimeters ist eine Person erforderlich. Während des Versuches ist nur die Regelung des Schutzmantels und die des Alkoholbades öfter nachzustellen und die Leistungsmessung (siehe Seite 30) mit dem Kompensator vorzunehmen.

2) Diskussion der Genauigkeit

Die Messungen an Kupfer und an Wasser zeigen (siehe Seite 50), daß die gemessenen spezifischen Wärmen der beiden Stoffe sehr gut mit den zitierten Literaturwerten übereinstimmen. Die Abweichungen sind bei Wasser kleiner als 0.5%, bei Kupfer sogar kleiner als 0.1%.

Auch bestätigt die genaue Fehleranalyse (siehe Seite 68), daß der zu erwartende Fehler in der spezifischen Wärme kleiner als 0.5% ist.

Eine unterschiedliche Aufheizgeschwindigkeit von 10% zwischen der leeren und der vollen Probenhalterung führt zu einem systematischen Fehler in der spezifischen Wärme von trockenen Proben bis zu 0.4%. Durch eine weitere Verbesserung der Regelung des adiabatischen Mantels könnte dieser Fehler weiter verringert werden.

Der größte statistische Fehler entsteht bei der Bestimmung der Temperaturerhöhung (siehe Seite 72). Temperaturschwankungen des Alkoholbades greifen auf den Schutzmantel über, so daß es nicht immer gelingt, die Temperatur des Schutzmantels mit der gewünschten Genauigkeit nachzufahren. Dadurch wird die Messung des Temperaturanstiegs im adiabatischen Mantel gestört (siehe Seite 29). Eine Verbesserung der Temperaturregelung des Alkoholbades wird daher den statistischen Fehler weiter senken.

Ein weiterer Fehler entsteht durch das schlechte Wärmekapazitätsverhältnis zwischen der leeren und der vollen Probenhalterung, besonders bei trockenen Proben. (siehe Seite 74).

Durch eine verbesserte Temperaturregelung des adiabatischen Mantels und des Alkoholbades sowie durch eine weitere Reduzierung der Leerkapazität sollte daher eine Genauigkeit von 0.1% für alle Proben erreicht werden können.

3) Die spezifischen Wärmen der RSA - Wasser - Gemische

Die Messungen an RSA - Wasser - Gemischen sollten als erstes Beispiel die Leistungsfähigkeit des Kalorimeters demonstrieren. Die spezifischen Wärmen der Mischungen wurden in Abhängigkeit vom Wasseranteil bestimmt (siehe Seite 64). Aufgrund der hohen Meßgenauigkeit, mit der die spezifischen Wärmen der Mischungen bestimmt wurden, ist eine Analyse nach der Theorie der binären Mischungen sinnvoll (siehe Seite 56), so daß die partiellen spezifischen Wärmen der Komponenten Rinderserumalbumin und Wasser bestimmt werden können. Es zeigt sich, daß die partielle spezifische Wärme des kalorisch veränderten Wassers bei 25 °C etwa um 25% größer ist als die spezifische Wärme von reinem Wasser.

Der Anteil des kalorisch veränderten Wassers kann ebenfalls bestimmt werden (siehe Seite 63). Wie Abb.16 zeigt, ist der Anteil des kalorisch veränderten Wassers temperaturabhängig. Bei 0 °C verändert 1 Gramm Rinderserumalbumin 0.66 Gramm Wasser (extrapolierter Wert). Bei 25 °C sind 0.34 Gramm Wasser pro Gramm Rinderserumalbumin kalorisch verändert. Bei 40 °C sind es noch 0.29 Gramm Wasser pro Gramm Trockensubstanz und für 50 °C erhält man einen extrapolierten Wert von 0.27 Gramm Wasser pro Gramm Rinderserumalbumin.

Wie G. Hasl [3] gezeigt hat, ist der über das Auftauen von Proteinlösungen bestimmte Anteil des kalorisch veränderten Wassers von etwa 0.28 Gramm Wasser pro Gramm Trockensubstanz identisch mit dem Wasseranteil, der bei Wärmekapazitätsmessungen bei hohen Temperaturen (50 °C) als "harte" Schale am Protein verbleibt. Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit beträgt dieser Wert tatsächlich 0.27 Gramm Wasser pro Gramm Rinderserumalbumin.

Für die gesamte wasserhülle, die in Wechselwirkung mit dem Protein steht, geben G. Hasl und H. Pauly [8] einen wert von 0.54 Gramm Wasser pro Gramm Rinderserumalbumin an. Wie die Wärmekapazitätsmessungen an RSA - Wasser - Mischungen zeigen, ist die mit dem Protein in Wechselwirkung stehende wasserhülle bei 0 °C am größten. Der durch Extrapolation erhaltene Wert beträgt $0.66 \pm 16\%$ Wasser pro Gramm Rinder-serumalbumin (siehe Seite 67). Durch die Extrapolation ist dieser Wert mit einem erheblichen Fehler versehen. Er kann deshalb gut mit dem oben genannten Wert von 0.54 Gramm Wasser pro Gramm Rinderserumalbumin übereinstimmen. Der Wert von 0.54 Gramm Wasser pro Gramm Rinderserumalbumin wird nach meinen Messungen bei einer Temperatur von 5 °C erreicht.

H. Bull und K. Breese [2] haben den Anteil des vom Ovalbumin gebundenen Wassers bei 11 °C zu 0.43 Gramm Wasser pro Gramm Ovalbumin bestimmt. Nach meinen Messungen werden bei 11 °C von einem Gramm Rinder-serumalbumin ebenfalls etwa 0.45 Gramm Wasser kalorisch verändert. Von beiden Proteinen wird also innerhalb der Meßgenauigkeit die gleiche Menge Wasser kalorisch verändert.

VI ZUSAMMENFASSUNG

Die Konstruktion und Arbeitsweise eines adiabatischen Kalorimeters zur Bestimmung von Enthalpiedifferenzen biochemischer Substanzen wird beschrieben. Die Probe wird im Temperaturbereich von 5 °C bis 40 °C aufgeheizt. Dabei wird kontinuierlich deren Enthalpiedifferenz als Funktion der Temperatur gemessen. Die Proben haben ein Volumen von etwa 1 cm³. Die Probenhalterung ist von einem adiabatischen Mantel umgeben, dessen Temperatur von einem Dreipunktregler gesteuert wird. Die Regelschwingungen des adiabatischen Mantels sind kleiner als $5 \cdot 10^{-5}$ °C und haben eine Periode von 15 Sekunden. Der adiabatische Mantel ist seinerseits von einem Schutzmantel umgeben, dessen Temperatur ebenfalls von einem Dreipunktregler gesteuert wird. Die Regelschwingungen des Schutzmantels haben eine Amplitude von etwa 10^{-3} °C und eine Periode von 25 Sekunden. Ein temperaturgeregeltes Alkoholbad bringt das Kalorimeter auf die gewünschte Ausgangstemperatur und schützt es vor äußeren Temperaturschwankungen.

Die Temperaturerhöhung pro Zeit der Probe (und der Probenhalterung) wird mit einem extern getriggerten Quarzthermometer der Fa. Hewlett and Packard im adiabatischen Mantel mit einer Empfindlichkeit von $3 \cdot 10^{-4}$ °C gemessen. Es werden die Bedingungen diskutiert, unter denen die Messung der Temperaturerhöhung pro Zeit im adiabatischen Mantel möglich ist. Die Vorteile dieser Methode waren für das Ziel der Arbeit entscheidend.

Die Temperaturdifferenzen zwischen der Probenhalterung und dem adiabatischen Mantel einerseits und dem adiabatischen Mantel und dem Schutzmantel andererseits werden von Thermo-

elementen kontrolliert. Das Verfahren zur Bestimmung der Restspannung der Thermoelemente wird angegeben. Ferner wird die Lage der Thermoelemente und der Einfluß ihrer elektrischen Isolation auf die Temperaturdifferenzmessung diskutiert. Die Heizleistung wird mit dem Kompensator K5 der Fa. Leeds and Northrup mit einer Genauigkeit von 0.02% gemessen.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Enthalpiedifferenz wird durch numerische Differentiation die spezifische Wärme der Probe mit einer Genauigkeit, die höher als 0.5% ist, bestimmt. Dieser Fehler setzt sich aus einem systematischen und einem statistischen Fehler zusammen. Die genaue Fehleranalyse zeigt, daß der systematische Fehler durch die unsymmetrischen Regelschwingungen des adiabatischen Mantels entsteht. Der größte statistische Fehler wird durch Veränderungen des Temperaturprofils im adiabatischen Mantel verursacht, da die Temperatur des Schutzmantels nicht immer mit der gewünschten Genauigkeit nachgeregelt werden kann. Durch eine verbesserte Regelung der Kalorimetermäntel sollte die spezifische Wärme mit einer Genauigkeit von 0.1% bestimmt werden können.

Testmessungen an Kupfer und Wasser im Temperaturbereich von 5 °C bis 40 °C wurden durchgeführt. Die spezifischen Wärmen von Kupfer weichen von den zitierten Literaturwerten um weniger als 0.1% ab, während die Abweichungen der spezifischen Wärmen des Wassers von dem vom Comité International des Poids et Mesures festgelegten Werten kleiner als 0.5% sind.

Um die Leistungsfähigkeit des Kalorimeters zu demonstrieren, wurden die spezifischen Wärmen von RSA - Wasser - Mischungen im Temperaturbereich von 5 °C bis 40 °C auch in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gemisches gemessen. Daraus wurden

nach der Theorie der binären Mischungen die partiellen spezifischen Wärmen der Komponenten Rinderserumalbumin und Wasser ermittelt. Es zeigt sich, daß aufgrund der hohen Meßgenauigkeit des Kalorimeters die partiellen spezifischen Wärmen der Komponenten sicher angegeben werden können. Danach ist die partielle spezifische Wärme des kalorisch veränderten Wassers bei 25 °C um etwa 25% größer als die spezifische Wärme von reinem Wasser. Es wurde sowohl der Anteil des vom Rinderserumalbumin kalorisch veränderten Wassers als auch dessen Temperaturabhängigkeit bestimmt. Die Ergebnisse wurden mit den Messungen anderer Autoren verglichen. Sie stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit überein.

VII LITERATURVERZEICHNIS

- 1 H.L. Bronson et al: On the specific heats of tungsten, molybdenum, and copper. Canadian Journal of Physics 8, (1933), 282
- 2 H.B. Bull and K. Breese: Protein hydration, II Specific heat of egg albumin. Arch. Biochem. Biophys. 128, (1968), 497
- 3 M. Dole et al: Calorimetry of High Polymers. I. Automatic temperature recording and control of adiabatic jackets
- 4 N.E. Dorsey: Properties of ordinary water-substance. New York: Reinhold Publishing Corp. 1940
- 5 I.M. Firth and H.H. van Mal: Heater circuits for calorimetry. Journal of Scientific Instruments (Journal of Physics E) 1, (1968), 465
- 6 E.A. Guggenheim: Thermodynamics. 5. Aufl., Amsterdam: North-Holland Publ. Co. 1967
- 7 G. Haase: Thermodynamik der Mischphasen. Springer Verlag 1956
- 8 G. Hasl und H. Pauly: Kalorische Eigenschaften des gebundenen Wassers in Proteinlösungen. Biophysik 7, (1971), 283
- 9 G. Hasl: Kalorische Untersuchungen an Zell-Modellen und biologischen Zellen - ein Beitrag zum Verständnis des thermodynamischen Zustandes des Zytoplasmas. Habilitationsschrift Univ. Erlangen-Nürnberg 1973.

- 10 Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen. 6. Aufl.
IV. Bd, 4. Teil, Berlin 1955, S. 520
- 11 P. Milbers: Aufbau und Arbeitsweise eines adiabatischen
Kalorimeters zur Messung spezifischer Wärmen
organischer Substanzen. Diplomarbeit, Univ.
Erlangen-Nürnberg 1969
- 12 H. Pfister: Das chemische Potential von Kaliumchlorid in
konzentrierten Proteinlösungen - ein Beitrag
zum Verständnis des thermodynamischen Zustan-
des des Zytoplasmas. Dissertation, Univ.
Erlangen-Nürnberg 1971
- 13 J.S. Rowlinson: Liquid and Liquid Mixtures. Butterworths
Scientific Publications 1971, S. 38
- 14 A. Stinglele: Ein neues Hochtemperaturkalorimeter zur
Messung wahrer spezifischer Wärmen bis 700 °C.
Die spezifische Wärme des Aluminiums bis
zum Schmelzpunkt. Dissertation München 1961
- 15 W. Swietoslawski und A. Dorabialska: Roczniki Chem., 7,
(1927), 559
- 16 E.D. West and D.C. Ginnings: An adiabatic calorimeter for
the range 30 °C to 500 °C. J. Research NBS 60,
(1958), 309

Zu danken habe ich meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr.Dr.H.Pauly für die Anregung zu dieser Arbeit und die großzügige Förderung. Seine Bereitschaft alle anstehenden Probleme zu erörtern und sein sicherer Rat trugen wesentlich zum Gelingen der Arbeit bei.

Herrn Prof.Dr.N.Fiebiger danke ich für die Unterstützung und für sein Interesse.

Ich danke meinen Kolleginnen und Kollegen am Institut, besonders Herrn Dr.G.Hasl, für die tatkräftige Hilfe und stete Bereitschaft zur Diskussion, unserem Werkstattleiter Herrn F.Lehmeier für seine fachkundige Sorgfalt und Mühe beim Bau des Kalorimeters.



Lebenslauf

Vater: Hubert Milbers (Ingenieur)

Mutter: Marta Milbers, geb. Heß (Kaufm. Angestellte)

Geboren wurde ich am 3.3.41 in Frankfurt/M.

1942 Evakuierung zu meinen Großeltern nach Coburg

1947-51 Volksschule in Coburg

1951-60 Oberrealschule (Ernestinum) in Coburg

1960 dort Abitur

1.Okt.1960 - 1.Nov.1961 Bundeswehr (Luftwaffe)

Tätigkeit: Hilfsausbilder

WS 61/62 Beginn mit dem Studium der Physik in Erlangen

Am 26.7.1963 heiratete ich Karola Milbers, geb. Wimmer
(stud.theol.), jetzt Pfarrvikarin der Ev.-luth.
Kirche in Bayern.

1966-69 Diplomarbeit am Institut für Physikalische und
Medizinische Strahlenkunde der Universität Erlangen-
Nürnberg

1969 Diplom-Hauptprüfung für Physik

anschließend Doktorarbeit am Institut für Physika-
lische und Medizinische Strahlenkunde der Universität
Erlangen-Nürnberg

3 Kinder: Paul Jan 1969*, Johanna Natalie 1971*,
Anneliese Joy 1973*

